

T.  
(043)53  
2020  
G 589

TESIS CARRERA DE DOCTORADO EN FÍSICA

**CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE  
HETEROESTRUCTURAS BASADAS EN  
SEMICONDUCTORES III-V**

**Manuel Gonzalez**  
**Doctorando**

**Dr. Hernán Pastoriza**  
Director

21 de Octubre de 2020

Dispositivos y sensores

Instituto Balseiro  
Universidad Nacional de Cuyo  
Comisión Nacional de Energía Atómica  
Argentina

INVENTARIO: 24138  
07.07.2021  
Biblioteca Leo Falicov

# Índice de contenidos

Índice de contenidos	iii
Índice de figuras	v
Índice de tablas	xiii
Índice de símbolos	xv
Resumen	xvii
Abstract	xix
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Estructura de bandas electrónicas . . . . .	2
1.2. Vibraciones Atómicas . . . . .	6
1.3. Heteroestructuras . . . . .	7
1.3.1. Deformación en capas epitaxiales . . . . .	7
1.3.2. Alineación de bandas electrónicas . . . . .	14
1.3.3. Confinamiento electrónico . . . . .	16
<b>2. Epitaxia por Haces Moleculares</b>	<b>21</b>
2.1. Fundamentos de MBE . . . . .	22
2.2. Descripción general del equipo . . . . .	23
2.2.1. Sistema de vacío . . . . .	24
2.2.2. Analizador de gases residuales . . . . .	26
2.2.3. Celdas materiales . . . . .	27
2.2.4. Monitor de flujo . . . . .	31
2.2.5. Sistema de transferencia de muestras . . . . .	32
2.2.6. RHEED . . . . .	33
2.3. Instalación . . . . .	35
2.3.1. Sistema de energía de respaldo y alarma . . . . .	37
2.4. Operación y mantenimiento . . . . .	38

2.4.1. Horneado . . . . .	38
2.4.2. Puesta en marcha . . . . .	39
2.5. Crecimiento de una muestra . . . . .	41
<b>3. Postfabricación y dispositivos</b>	<b>43</b>
3.1. Procesos de microfabricación . . . . .	43
3.2. Ejemplos de dispositivos . . . . .	47
3.2.1. MEMS . . . . .	48
3.2.2. Gases bidimensionales de electrones . . . . .	49
3.2.3. Reflectores de Bragg . . . . .	50
<b>4. Determinación de composición y velocidad de crecimiento</b>	<b>55</b>
4.1. Interfases . . . . .	56
4.2. Velocidad de crecimiento . . . . .	58
4.2.1. Oscilaciones de RHEED . . . . .	58
4.2.2. Imágenes SEM . . . . .	61
4.3. Composición . . . . .	63
4.3.1. Muestras . . . . .	64
4.3.2. Flujos Atómicos . . . . .	64
4.3.3. EDS . . . . .	66
4.3.4. XPS . . . . .	75
4.3.5. HRXRD . . . . .	80
4.3.6. Elipsometría . . . . .	87
4.3.7. Fotoluminiscencia . . . . .	91
4.3.8. Espectroscopía Raman . . . . .	96
4.3.9. Espectroscopía de masa de iones secundarios por tiempo de vuelo	104
4.3.10. Análisis combinado . . . . .	106
<b>5. Láseres de cascada cuántica</b>	<b>111</b>
5.1. Hacia QCLs en Bariloche . . . . .	115
5.1.1. Pozos cuánticos múltiples . . . . .	116
5.1.2. Superredes . . . . .	119
5.1.3. Espesores chicos . . . . .	121
5.1.4. Región activa y período completo de un QCL de 11 $\mu\text{m}$ . . . . .	123
<b>6. Conclusiones</b>	<b>125</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>127</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>137</b>



# Índice de figuras

1.1. Estructura cristalina zincblende con parámetro de red $a$ . Si bien este ejemplo muestra el caso de GaAs, muchos de los semiconductores III-V comparten esta estructura cristalina. . . . .	1
1.2. <b>Izquierda:</b> Red de Bravais fcc. <b>Derecha:</b> Red recíproca y primera zona de Brillouin. Se indican los puntos y direcciones de alta simetría de la red recíproca. . . . .	2
1.3. Estructura de bandas de GaAs y AlAs simuladas con Quantum Espresso. Este cálculo no incluye la interacción spin-órbita. La energía en el eje vertical está referida al borde de la última banda llena. . . . .	3
1.4. Estructura de bandas de AlAs teniendo en cuenta la interacción spin-órbita [4] . . . . .	4
1.5. Diagrama de Energía de <i>gap</i> y parámetro de red a temperatura ambiente para los materiales binarios (puntos) y aleaciones ternarias (líneas) que podemos crecer. El InP se incluye porque puede ser utilizado como sustrato. El color azul indica que el material posee un gap directo mientras que los materiales con <i>gap</i> indirecto están representados en color rojo . . . . .	5
1.6. Relación de dispersión de fonones de GaAs a lo largo de las direcciones de alta simetría medida a 12 K [5]. Las ramas de fonones acústicos se grafican en rojo mientras que las de fonones ópticos se grafican en azul. . . . .	6
1.7. Deformación de la celda unidad de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ debida al crecimiento epitaxial sobre un sustrato de GaAs. La diferencia de parámetros de red está exagerada en este esquema para ilustrar el fenómeno. . . . .	8
1.8. Deformación inducida por una tensión en el caso unidimensional. . . . .	8
1.9. Esquema de la alineación de bandas para dos materiales semiconductores de acuerdo a la regla de la afinidad electrónica (ver detalles en el texto). . . . .	14
1.10. Perfil de bandas de un pozo cuántico simétrico de GaAs con barreras de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . . . . .	16
2.1. Equipo de crecimiento epitaxial por haces moleculares instalado en la sala limpia del Centro Atómico Bariloche . . . . .	24

2.2. Diagrama de la vista de frente del equipo donde se indican las tres cámaras de vacío y algunos de sus principales componentes . . . . .	25
2.3. Espectro típico de RGA en nuestro MBE. . . . .	27
2.4. Celda de As siendo cargada con un lingote de As puro de 2.5 kg . . . . .	28
2.5. Carga de la celda de aluminio. Cada cilindro pesa 15 g. . . . .	29
2.6. Ejemplo de un crisol de Al fisurado debido al enfriamiento brusco de la celda por una falla eléctrica en una fuente de alimentación. . . . .	30
2.7. Esquema de un manómetro tipo Bayard-Alpert . . . . .	32
2.8. Representación geométrica de la difracción de electrones de alta energía en incidencia rasante en el espacio recíproco. <b>Izquierda:</b> caso de una superficie atómicamente rugosa en el cual la difracción ocurre para aquellos vectores de onda correspondientes a la intersección de los puntos de la red recíproca con la esfera de Ewald. <b>Derecha:</b> caso de una superficie atómicamente lisa en el cual se produce difracción en un rango de vectores de onda para cada línea de la red recíproca que atraviesa la esfera de Ewald. . . . .	34
2.9. Izquierda: Instalación de la conexión para la provisión de nitrógeno líquido desde el Laboratorio de Bajas Temperaturas. Derecha: Separador de fases de nitrógeno líquido instalado en el primer piso de la sala limpia del Centro Atómico Bariloche. La estación de bombeo que puede verse en la foto de la derecha es la que mantiene el vacío entre las paredes de todas las mangueras del sistema de nitrógeno líquido. . . . .	35
2.10. <b>Izquierda:</b> daños sufrido por la válvula exclusiva que separa las cámaras de crecimiento y <i>buffer</i> . <b>Derecha:</b> interior del <i>cracker</i> de As. La pieza que sube y baja en un camino serpenteante es el calefactor de tantalio. Los separadores cerámicos que se ven en blanco se movieron de su posición, posiblemente durante el transporte del equipo, provocando un cortocircuito en el mismo . . . . .	36
2.11. Cámaras de crecimiento (izquierda) y <i>buffer</i> (derecha) preparadas para proceder con el horneado del equipo. . . . .	39
2.12. Foto de la primera muestra crecida en el MBE del Centro Atómico Bariloche . . . . .	42
3.1. Proceso de litografía óptica . . . . .	45
3.2. Curva I-V medida para contactos óhmicos sobre una muestra de GaAs antes y después del proceso de horneado. . . . .	47

3.3. Proceso de liberación de un oscilador mecánico haciendo uso de una capa de sacrificio de AlAs que puede ser removida con ácido fluorhídrico pero no se ve afectada por el comido de la capa superior de GaAs con ácido cítrico . . . . .	48
3.4. Fotografías tomadas en un microscopio óptico del proceso de liberación de un oscilador mecánico de GaAs. <b>Izquierda:</b> Foto tomada luego del comido con ácido cítrico. El material que se ve oscuro alrededor del oscilador es la capa de sacrificio de AlAs que fue descubierta por el proceso de comido. El AlAs se oxida rápidamente adquiriendo una textura rugosa. <b>Centro:</b> Oscilador liberado luego del comido con ácido fluorhídrico. <b>Derecha:</b> Fotografía lateral de la muestra clivada posterior al comido químico. Se observa que la capa intermedia de AlAs fue removida en esta región y la capa superior de GaAs se encuentra suspendida. . . . .	49
3.5. Imagen SEM de la estructura de un reflector de Bragg compuesto por 25 períodos de capas de GaAs (franjas claras) y AlAs (franjas oscuras). . . . .	51
3.6. Reflectividad de un espejo de Bragg con capas de AlAs y GaAs crecido por MBE. La simulación se realizó con una estructura con los espesores de capas obtenidos de la medición de la muestra a través de la imagen de SEM. . . . .	52
3.7. Reflectividad medida por elipsometría sobre un reflector de Bragg compuesto por capas de $\text{Al}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{As}$ y GaAs. . . . .	53
4.1. Imágenes adquiridas durante el proceso de preparación de una lamela para TEM por FIB. . . . .	57
4.2. <b>Izquierda:</b> Imagen de TEM de una muestra crecida por MBE. La interfase entre la capa de <i>buffer</i> de GaAs y una capa de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ atraviesa la imagen desde la zona superior izquierda en diagonal. <b>Derecha:</b> ampliación de la zona central de la imagen. La continuidad de la estructura en la interfase da cuenta de que el crecimiento es epitaxial. No se observan defectos en la interfase. . . . .	58
4.3. Representación esquemática del proceso de oscilaciones de intensidad del patrón de RHEED . . . . .	59
4.4. Ejemplo de oscilaciones de RHEED medidas en crecimientos utilizando 1 y 2 celdas de Ga. Puede verse a al utilizar 2 celdas el flujo es mayor y la frecuencia de las oscilaciones aumenta debido a que la velocidad de crecimiento es mayor. El desplazamiento vertical fue introducido artificialmente para poder apreciar ambas curvas. . . . .	60

4.5. Ejemplo de imagen de electrones secundarios, tomada en un SEM, de una muestra de calibración. La capa superior en la imagen corresponde a la capa de <i>buffer</i> de GaAs y el comienzo de la franja negra en la parte inferior de la imagen es la superficie de la muestra. Las capas angostas y oscuras son los separadores de AlAs que tienen un alto contraste en las imágenes SEM. Esta muestra tiene 4 bloques de 3 capas cada uno. Cada uno de esos bloques es utilizado para calibrar la velocidad de crecimiento para el conjunto de flujos utilizados. . . . .	61
4.6. Perfil de intensidad como función de la profundidad de una imagen de SEM (electrones secundarios) en la que se observa una capa de GaAs y dos separadores de AlAs. Esta imagen se utiliza para la determinación del espesor de la capa de GaAs . . . . .	62
4.7. Pérdida de energía por unidad de longitud para electrones no relativistas calculada con la fórmula de Bethe para Au, GaAs y Al. . . . .	68
4.8. Rango de electrones como función de su energía inicial en Au, GaAs y Al en la aproximación de Bethe. . . . .	68
4.9. Trazas de electrones de 5 keV incidiendo en GaAs simuladas por Montecarlo. La simulación incluye 200000 electrones aunque se muestran solo 150 trazas por razones de claridad. Las curvas de nivel indican las regiones donde se deposita un dado porcentaje de la energía y están calculadas a partir de los $2 \times 10^5$ electrones simulados. El 95 % de la energía se deposita en una profundidad menor a los 150 nm. . . . .	69
4.10. Perfil de intensidad de emisión de rayos X como función de la profundidad para electrones incidiendo en GaAs (arriba) y AlAs (abajo) con energías variando entre 3 keV y 10 keV . . . . .	70
4.11. Representación esquemática de la serie de procesos que da lugar a la emisión de electrones Auger y de rayos X característicos debido a la dispersión inelástica de electrones. En este ejemplo se muestra una de todas las transiciones posibles en la cual un electrón de la capa L decae a la capa K emitiendo un rayo X de energía $E_\gamma = E_L - E_K$ . . . . .	71
4.12. Espectros de EDS para las muestras M1 y M4 y los correspondientes ajustes. El inset muestra como el ajuste sobrestima la intensidad del pico de Al para la muestra M1. . . . .	74
4.13. Representación esquemática del proceso de emisión de un fotoelectrón. . . . .	75
4.14. Detalle de los picos correspondientes a los estados Ga3p y Al2p de los espectros de XPS. Se muestran también los espectros de GaAs y AlAs. La escala vertical está normalizada para tener la misma intensidad en el pico de As3p en todos los espectros. . . . .	78

4.15. Representación esquemática de la difracción de un haz de rayos X de longitud de onda $\lambda$ producida por un monocristal de parámetro de red $d$ .	80
4.16. Geometría de las mediciones de HRXRD.	81
4.17. <i>Scan</i> $\theta$ - $2\theta$ de la reflexión (004) para la muestras de referencia R2 medida en el Centro Atómico Bariloche.	83
4.18. <i>Scans</i> $\theta$ - $2\theta$ de la reflexión (006) para las muestras M3, M4 y M5, medidas en el Centro Atómico Bariloche. Podemos ver que para la composición de la muestra M3 ya es difícil separar el pico de la muestra del pico del sustrato.	84
4.19. <i>Scans</i> $\theta$ - $2\theta$ de la reflexión (004) medidas en la Universidad del Sur en la configuración de difracción de rayos X de alta resolución. Podemos ver los picos correspondientes a la muestra son bien resueltos excepto para la muestra M1.	85
4.20. <i>Scans</i> $\theta$ - $2\theta$ de la reflexión (004) en la configuración de difracción de rayos X de alta resolución para las muestras M1 y M4. Se muestran también los ajustes obtenidos a partir de las simulaciones. El ajuste es muy bueno tanto para los picos del sustrato y la muestra como los picos satélites correspondientes al espesor de la muestra.	86
4.21. Reflexión de la luz en la interfase entre dos materiales. En el caso de la polarización $p$ el campo eléctrico está contenido en el plano de la reflexión mientras que en la polarización $p$ es perpendicular a este plano.	88
4.22. Reflexiones múltiples producidas por la reflexión y refracción de la luz en una muestra que contiene dos interfases entre materiales con distinto índice de refracción.	88
4.23. Mediciones de elipsometría de la muestra M4. Se presentan los parámetros $\Psi$ y $\Delta$ para dos ángulos de incidencia y los correspondientes ajustes.	90
4.24. Representación esquemática del proceso de fotoluminiscencia para los casos de materiales con <i>gap</i> directo e indirecto	92
4.25. Espectros de fotoluminiscencia para las 5 muestras a temperatura ambiente. La intensidad está normalizada utilizando el pico correspondiente al sustrato de GaAs	93
4.26. Diferencia de energía entre los picos de fotoluminiscencia de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ y sustrato de GaAs a temperatura ambiente como función de la distancia al centro de la oblea para la muestra M3. El eje a la derecha muestra la fracción molar de Al derivada usando la calibración promedio descrita en el texto. El recuadro muestra la posición de los puntos en el cuarto de oblea en el cual se realizaron las mediciones	95

4.27. Espectros de dispersión Raman de las cinco muestras a temperatura ambiente. Muestras de GaAs y AlAs se muestran como referencia. La escala de intensidad es logarítmica para apreciar mejor la posición de los picos de menor intensidad. Inset: ejemplo de ajuste para la muestra M4	99
4.28. Diferencia de energía entre el pico tipo GaAs de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ de la muestra M3 y del sustrato de GaAs como función de la distancia al centro de la oblea. El eje en la derecha muestra la fracción molar de Al derivada con la curva de Feng <i>et al.</i> [73]. El recuadro muestra la posición de los puntos de medición respecto a la muestra . . . . .	104
4.29. Perfil en profundidad de ToF-SIMS de la muestra de calibración de espesores presentada en la figura 4.5. El eje horizontal corresponde al tiempo acumulado de <i>sputtering</i> utilizado para erosionar la muestra. . . . .	106
4.30. Resultados combinados de composición usando todas las técnicas descriptas. Las líneas horizontales y bandas más claras representan los valores obtenidos para el promedio pesado y la incerteza final respectivamente. El resultado obtenido por fotoluminiscencia para la muestra M5 fue excluido del promedio debido a que puede estar sesgado debido a que la composición es muy cercana al cambio entre <i>gap</i> directo-indirecto del $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . . . . .	107
5.1. Modelo simplificado de un QCL de 3 períodos. El pasaje de un electrón por la estructura resulta en la emisión de 3 fotones cuya energía se corresponde con la diferencia de energía de los estados confinados en los pozos cuánticos formados en la banda de conducción. La pendiente negativa en la estructura está dada por la aplicación de una diferencia de potencial eléctrico que es la responsable de producir la corriente eléctrica.	112
5.2. Estructura periódica típica de un QCL, adaptada de [78] . . . . .	112
5.3. Ejemplo simplificado de los componentes generales de un QCL. . . . .	113
5.4. Mediciones de elipsometría de la muestra MQW20. La línea continua muestra el ajuste a partir del cual se pueden determinar el espesor de los pozos y de las barreras y la composición de las barreras. Figura tomada de [86] . . . . .	117

5.5. Espectros de fotoluminiscencia de la muestra MQW40 a temperatura de helio líquido (arriba), nitrógeno líquido (centro) y temperatura ambiente (abajo). Los picos indexados como (e1:hh1)1s (en rosa) corresponden a transiciones entre los estados confinados electrónicos de menor energía y los estados confinados de menor energía de la banda de huecos pesados. Los estados indexados como (e1:lh1)1s corresponden a transiciones análogas pero que involucran a estados de la banda de huecos livianos. Figura tomada de [86] . . . . .	118
5.6. Mediciones de fotoluminiscencia de las muestras MQW100 y SL100 en el centro y en el borde de la muestra. . . . .	120
5.7. Espectros de fotoluminiscencia de las muestras SL20 y SL20mb a temperatura de helio líquido. Se observa un pico en 1.557 eV asociado con el acoplamiento de los estados electrónico de los pozos. Figura tomada de [86] . . . . .	121
5.8. Imágenes de SEM de las muestras de calibración de espesores chicos. <b>Izquierda:</b> muestra EC1. <b>Derecha:</b> muestra EC2 . . . . .	122
5.9. Diagrama de energía de la banda de conducción de una porción de un QCL de 11 $\mu\text{m}$ diseñado para funcionar con un campo eléctrico aplicado de $44 \text{ kV m}^{-1}$ . La secuencia de espesores (en nm) de las capas capas de un período de izquierda a derecha y comenzando por la barrera de inyección es: <b>5.1</b> /1.9/ <b>1.1</b> /5.6/ <b>1.1</b> /4.9/ <b>2.8</b> /3.6/ <b>1.7</b> /3.2/ <u><b>2</b></u> / <u><b>2.8</b></u> / <u><b>2.2</b></u> /3/ <u><b>2.6</b></u> /3. Las capas en negrita corresponden a $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ . Las capas subrayadas están dopadas con silicio, con una densidad $N_d = 8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [89]. . . . .	123
5.10. Imágenes de TEM de la muestra RA30 compuesta por 30 regiones activas de un QCL de 11 $\mu\text{m}$ separadas por barreras de $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ de 20 nm . . . . .	124





# Índice de tablas

2.1. Especificaciones de capacidades y purezas de materiales de las celdas de nuestro sistema MBE. . . . .	30
2.2. Condiciones de reposo para las celdas de Ga, Al, In, Be y Si . . . . .	31
2.3. Condiciones de reposo para la celda de As. . . . .	31
2.4. Temperaturas de desgase de las celdas vacías. . . . .	40
3.1. Protocolo de horneado de contactos óhmicos . . . . .	47
3.2. Estructura nominal de capas de la serie de muestras de 2DEG solicitada por el INTI. $N_{Si}$ en la capa de dopaje indica la densidad de átomos de Si deseada. . . . .	50
4.1. Resultados obtenidos para los espesores de las muestras de calibración de composición a través de imágenes SEM y HRXRD. El valor reportado es el promedio pesado de los resultados obtenidos por cada una de las técnicas mencionadas . . . . .	64
4.2. Composiciones estimadas a través de los flujos atómicos del crecimiento . . . . .	66
4.3. Valores de composición obtenidos por EDS . . . . .	75
4.4. Composición obtenida por XPS . . . . .	80
4.5. . . . .	87
4.6. Composición y espesores obtenidos por elipsometría . . . . .	91
4.7. Energía del pico de fotoluminiscencia de $Al_xGa_{1-x}As$ de cada muestra referido al pico de GaAs del sustrato (ver texto para más detalles). RT: Temperatura ambiente, LN: Temperatura de nitrógeno líquido. Fracción molar de Al calculada a partir de: C91: Chang <i>et al.</i> (1991) [45], R03: Robins <i>et al.</i> (2003) [52] . . . . .	94
4.8. Energía de los picos de Raman de fonón LO de cada muestra referida al pico del fonón LO de GaAs del sustrato. La composición es obtenida a partir de esta diferencia de acuerdo a varias referencias. Las columnas “-Ga” corresponden a valores obtenidos a partir de los picos del modo tipo GaAs y las “-Al” a partir del modo tipo AlAs (ver detalles en el texto). RT: temperatura ambiente, LN: Temperatura de nitrógeno líquido. 101	

4.9. Resultados finales de fracción molar de Al de las muestras combinando todas las técnicas utilizadas. . . . .	108
5.1. Estructura nominal de capas de las muestras de múltiples pozos cuánticos. La composición de Al $x$ de las barreras varía para cada una de las muestras siendo de 100 % para la muestra MQW100, 40 % para la muestra MQW40 y 20 % para la muestra MQW20. . . . .	116
5.2. Resultados de espesores de capas obtenidos para las muestras MQW a partir del ajuste de las mediciones de elipsometría. El factor de espesor es un factor de corrección multiplicativo para el espesor de todos los pozos de GaAs de cada muestra respecto de los valores nominales del crecimiento. . . . .	117
5.3. Estructura de capas de las muestras SL100, SL40 y SL20. . . . .	119
5.4. Estructura de capas de las muestras SL100mb, SL40mb y SL20mb. . .	119
5.5. Estructura de capas de la muestra EC1. . . . .	122
5.6. Estructura de capas de la muestra EC2. . . . .	122

# Índice de símbolos

Unidades más comunes, símbolos, abreviaturas y siglas utilizadas. Se incluye la página con una descripción más detallada cuando sea pertinente.

2DEG	Gas bidimensional de electrones, 49
bcc	Red cristalina cúbica centrada en el cuerpo, 2
BEP	Presión de haz equivalente, 32
EDS	Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva, 66
fcc	Red cristalina cúbica centrada en las caras, 2
FIB	Equipo de haz enfocado de iones, 56
HRXRD	Difracción de rayos X de alta resolución, 85
MBE	<i>Molecular Beam Epitaxy</i> , 21
MEMS	Sistemas microelectromecánicos, 43
PL	Fotoluminiscencia, 91
QCL	Láser de cascada cuántica, 111
RGA	Analizador de gases residuales, 26
RHEED	Difracción de electrones de alta energía con incidencia rasante, 33
SEM	Microscopio Electrónico de barrido., 61
TEM	Microscopio electrónico de transmisión, 56
ToF-SIMS	Espectroscopía de masa de iones secundarios por tiempo de vuelo, 104
UHV	Ultra Alto Vacío, 21
VASE	Elipsometría espectroscópica de ángulo variable, 87
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X, 75



# Resumen

En este trabajo presentamos el crecimiento y la caracterización de muestras epitaxiales basadas en materiales semiconductores III-V crecidos por epitaxia de haces moleculares (MBE). En particular presentamos resultados de caracterización de composición de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  en el rango  $0 < x < 0.5$ . A través de un novedoso análisis basado en el uso de un amplio rango de técnicas experimentales sobre una misma serie de muestras logramos mejorar la determinación de composición con incertezas absolutas menores al 1 %. Mostramos evidencia de que la determinación de composición basada en espectroscopía Raman presenta severas inconsistencias. Nuestros resultados muestran claramente que el espectro de dispersión Raman no está unívocamente determinado por la composición en este sistema material, como es supuesto en gran parte de la literatura. El conjunto de estos resultados provee información respecto a muchas de las discrepancias en los datos reportados en la literatura sobre este sistema material que ha sido ampliamente estudiado.

La realización de este trabajo de tesis implicó la participación en el proceso de instalación y puesta en marcha de un sistema MBE, único en la Argentina. Presentamos detalles del funcionamiento del equipo, así como también algunos puntos claves para su correcta operación. En base a los resultados de composición de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ya mencionados, pudimos obtener una calibración precisa que nos permite relacionar los parámetros de crecimiento de las muestras con sus propiedades ópticas y electrónicas.

El crecimiento de heteroestructuras semiconductoras epitaxiales permite el desarrollo de dispositivos complejos de gran interés tecnológico. Con esto en mente, crecimos y caracterizamos muestras de complejidad creciente, lo cual nos permitió avanzar significativamente en el desarrollo de dispositivos, en particular láseres de cascada cuántica. Por último, presentamos el desarrollo de los procesos de postfabricación necesarios para pasar de una muestra crecida por MBE a un dispositivo funcional.

**Palabras clave:** EPITAXIA, SEMICONDUCTOR, HACES MOLECULARES, CARACTERIZACIÓN, COMPOSICIÓN, HETEROESTRUCTURAS



# Abstract

In this work we present the growth and characterization of III-V semiconductor samples grown by molecular beam epitaxy (MBE). In particular we present characterization results of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  samples composition in the range  $0 < x < 0.5$ . Through a novel analysis based in the use of a wide range of experimental techniques we were able to improve the composition determination achieving absolute uncertainties below 1%. We show evidence that the determination of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  composition based in Raman spectroscopy has major inconsistencies. Our results clearly show that the Raman spectrum is not univocally determined by the composition in this material system, as it is generally assumed in the literature. The combined analysis of our results gives relevant information about many of the observed discrepancies in the data reported in the literature.

The realization of this thesis involved the participation in the installation and startup process of an MBE system, unique in Argentina. We present some details about how the system works as well as some key points about its correct operation. Based on the  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  composition results we were able to get a very precise calibration that allows us to correlate the growth parameters with the optical and electronic properties of the samples.

The growth of epitaxial semiconductor heterostructures allows for the development of complex devices of great technological interest. With this in mind, we have grown and characterized samples of increasing complexity. This allowed us to make significant progress in the development of several devices, quantum cascade lasers in particular. Lastly we present the development of the postfabrication processes that are needed to go from an MBE grown sample to a functional device.

**Keywords:** EPITAXY, SEMICONDUCTOR, MOLECULAR BEAMS, CHARACTERIZATION, COMPOSITION, HETEROSTRUCTURES



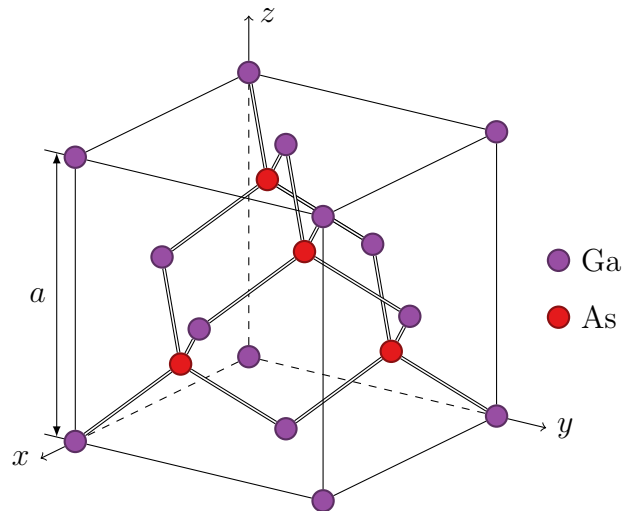


# Capítulo 1

## Introducción

Los materiales semiconductores son ampliamente utilizados tanto a nivel tecnológico como de investigación en física fundamental, debido, principalmente, a sus interesantes propiedades ópticas y electrónicas. Estos materiales pueden encontrarse en muchas composiciones químicas y en una gran variedad de estructuras cristalinas. Existen semiconductores elementales como por ejemplo el Si y el Ge, que son los más conocidos y utilizados. Estos elementos forman parte el grupo IV de la tabla periódica y tienen una estructura cristalina igual al diamante.

Además existe una familia de materiales semiconductores que incluye compuestos formados por elementos de los grupos III y V de la tabla periódica. Si bien hay un gran número de semiconductores III-V en este trabajo estamos interesados en aquellos que tienen Al, Ga o In como elemento del grupo III y As como elemento del grupo V. Más aún, gran parte del trabajo se centra en un subgrupo de esta familia que es el sistema material compuesto por los compuestos binarios GaAs y AlAs y las aleaciones ternarias  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ .

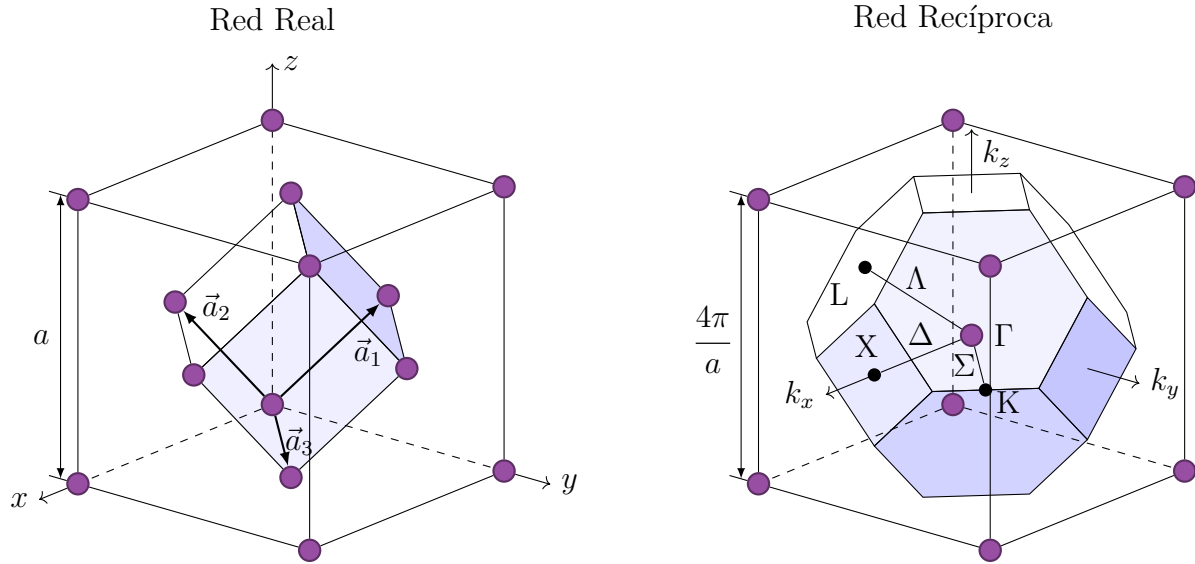


**Figura 1.1:** Estructura cristalina zincblende con parámetro de red  $a$ . Si bien este ejemplo muestra el caso de GaAs, muchos de los semiconductores III-V comparten esta estructura cristalina.

Los materiales semiconductores que estudiaremos tienen una estructura cristalina denominada zincblende (figura 1.1) [1]. Esta estructura cristalina no es otra cosa que una red cúbica centrada en la cara (fcc) con dos átomos en la base, un átomo de especie química A en  $(0,0,0)$  y un átomo de especie química B en  $(1/4,1/4,1/4)$ . El grupo puntual de simetrías de esta estructura cristalina es llamado  $F\bar{4}3m$ . Los elementos de este grupo representan todas las operaciones de simetría que dejan invariante a esta estructura cristalina.

## 1.1. Estructura de bandas electrónicas

La descripción del comportamiento microscópico de los electrones en un sólido se realiza en términos de la estructura de bandas electrónicas. Existen materiales que presentan un *gap* en el espectro de excitaciones electrónicas de menor energía. Este grupo de materiales puede clasificarse en materiales aislantes y semiconductores dependiendo de la energía dicho *gap*. Un criterio para clasificarlos es considerar semiconductores a aquellos materiales cuyo *gap* de energía es suficientemente bajo ( $\approx 1\text{ eV}$ ) como para permitir la excitación térmica de algunos portadores a la banda de valencia a temperatura ambiente.

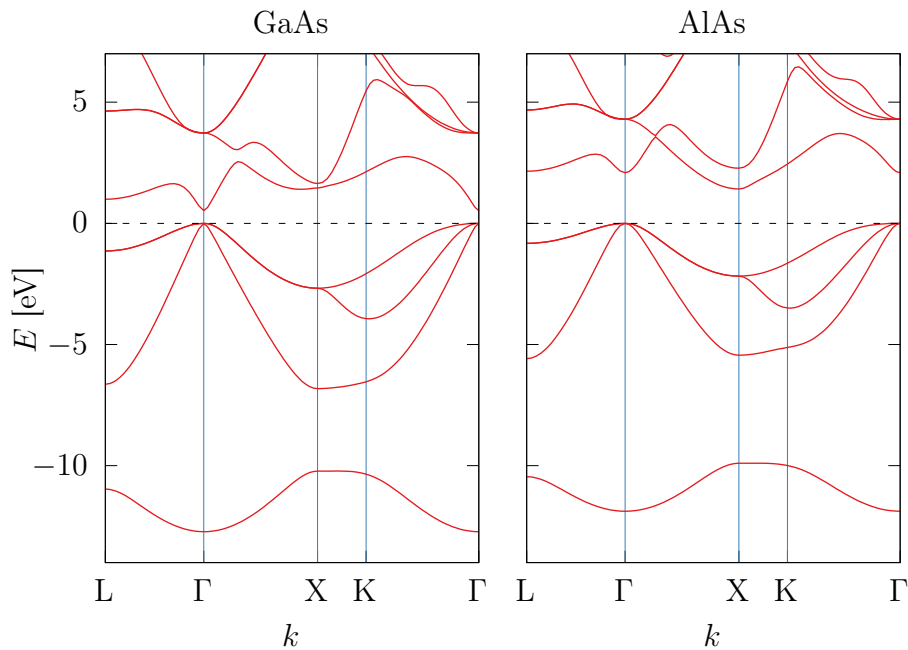


**Figura 1.2:** Izquierda: Red de Bravais fcc. Derecha: Red recíproca y primera zona de Brillouin. Se indican los puntos y direcciones de alta simetría de la red recíproca.

La figura 1.2 muestra la red real y recíproca correspondientes a la estructura cristalina zincblende. Se muestra también la primera zona de Brillouin y los puntos de alta simetría del espacio recíproco. La simetría de la primera zona de Brillouin es determinada por la simetría del cristal. La red recíproca de una red fcc es una red cúbica centrada en el cuerpo (bcc por sus siglas en inglés).

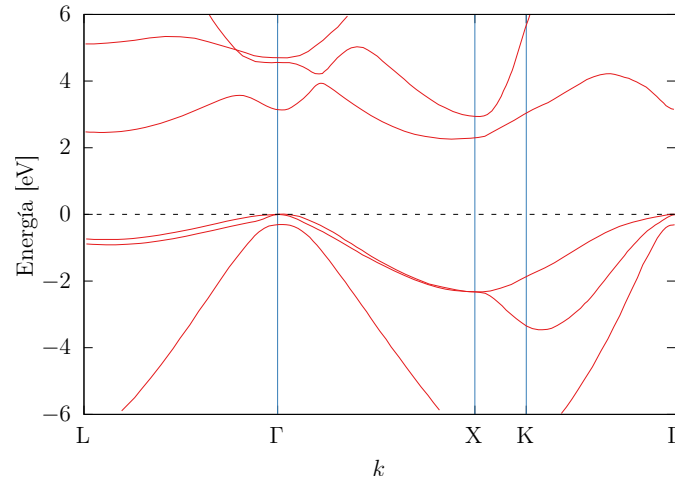
En la figura 1.2 se indican los puntos (letras romanas) y líneas (letras griegas) de alta simetría en la primera zona de Brillouin. El centro de zona se denota con la letra  $\Gamma$ . Las líneas en las direcciones de alta simetría  $[100]$ ,  $[110]$  y  $[111]$  que unen  $\Gamma$  con X, K y L son llamadas  $\Delta$ ,  $\Sigma$  y  $\Lambda$ , respectivamente. El hecho de que la primera zona de Brillouin es altamente simétrica tiene consecuencias en el cálculo de la estructura de bandas electrónicas. Si consideramos dos vectores de onda  $\vec{k}$  y  $\vec{k}'$  conectados por una simetría de la zona de Brillouin, entonces la energía de los estados electrónicos correspondientes a esos vectores de onda tienen que ser iguales. Los puntos y direcciones conectados por simetrías de la primera zona de Brillouin se llaman equivalentes. Por ejemplo para el caso de nuestra estructura cristalina hay 8 caras hexagonales con puntos L en el centro que son equivalentes y pueden ser convertidas la una en la otra con rotaciones de  $90^\circ$ .

Hay un gran número de métodos y aproximaciones que permiten calcular la estructura de bandas electrónicas. En la figura 1.3 presentamos la estructura de bandas calculada para GaAs y AlAs utilizando el *software* Quantum Espresso [2]. Este programa utiliza una combinación de un método de pseudopotenciales para la interacción electrón-ión y un cálculo basado en teoría de funcional densidad. En este caso hicimos un cálculo muy sencillo, sin optimización estructural y sin tener en cuenta los efectos del acoplamiento spin-órbita. En estas condiciones el cálculo no describe de manera cuantitativa parámetros como el valor del *gap* de energía. Sin embargo, reproduce cualitativamente características importantes de la estructura de bandas de estos materiales y es computacionalmente liviano.



**Figura 1.3:** Estructura de bandas de GaAs y AlAs simuladas con Quantum Espresso. Este cálculo no incluye la interacción spin-órbita. La energía en el eje vertical está referida al borde de la última banda llena.

Una de las conclusiones más importantes que se obtienen del cálculo de la estructura de bandas de estos materiales es el hecho de que GaAs es un material con *gap* directo, mientras que AlAs posee un *gap* indirecto. *Gap* directo significa que el estado de mayor energía de la banda de valencia y el de menor energía de la banda de conducción corresponden al mismo vector de onda  $\vec{k}$ . Como se ve en la figura 1.3, para GaAs, estos estados se encuentran ambos en el punto  $\Gamma$ . Por el contrario, en AlAs, el estado de menor energía de la banda de conducción se encuentra en el punto X. Cuando se consideran las aleaciones intermedias entre estos materiales binarios se encuentra que para  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  con  $x \lesssim 0.45$  se tiene un *gap* directo y para  $x \gtrsim 0.45$  el *gap* es indirecto [3]. Otra propiedad que este cálculo reproduce es el hecho que el valor del *gap* de energía de AlAs es mayor que el de GaAs. Los valores experimentales a baja temperatura del *gap* semiconductor de estos materiales son  $E_g^{\text{GaAs}} = 1.519 \text{ eV}$  y  $E_g^{\text{AlAs}} = 2.24 \text{ eV}$  [3].



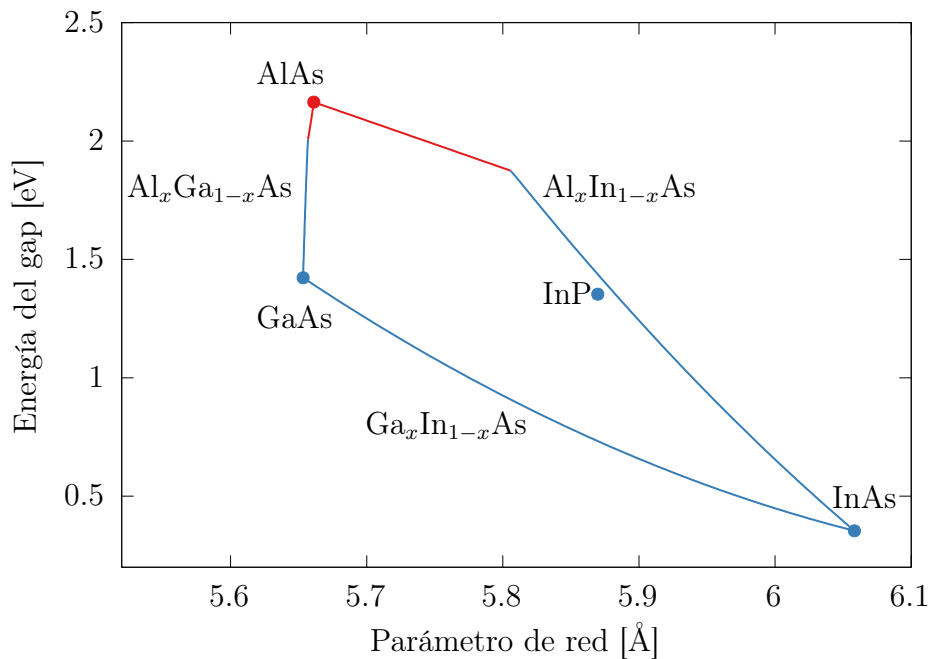
**Figura 1.4:** Estructura de bandas de AlAs teniendo en cuenta la interacción spin-órbita [4]

La figura 1.4 presenta la estructura de bandas de AlAs calculada teniendo en cuenta la interacción spin-órbita [4]. En este caso la diferencia más importante es que se rompe la triple degeneración de la banda de valencia en el punto  $\Gamma$ . En el punto  $\Gamma$  la banda de valencia queda doblemente degenerada. A estas dos bandas se las conoce como banda de agujeros livianos y pesados. Esto hace referencia a las curvaturas de estas dos bandas en el punto  $\Gamma$ . La curvatura de la banda de valencia determina la masa efectiva de las cuasipartículas que representan excitaciones tipo hueco. La banda de huecos pesados es la de menor curvatura (en valor absoluto) y la de huecos livianos es la de mayor curvatura (en valor absoluto). Debido a la interacción spin-órbita, la tercera banda queda una energía  $\Delta$  por debajo. Esta banda se conoce como banda *split-off*. Este proceso ocurre de manera análoga para GaAs.

El valor del *gap* de energía de un semiconductor determina muchas de sus propiedades ópticas y electrónicas. El ejemplo más simple es quizás el hecho que un material

semiconductor es mayormente transparente para fotones de energía menor a la del *gap*, mientras que para energías mayores la luz es absorbida generando pares electrón hueco en el material. Parte de la energía absorbida en este proceso puede ser disipada en calor o reemitida como radiación electromagnética a una frecuencia distinta. Este último proceso se conoce como fotoluminiscencia y, como veremos más adelante, está fuertemente relacionado con la estructura de bandas electrónicas del material en el cual ocurre.

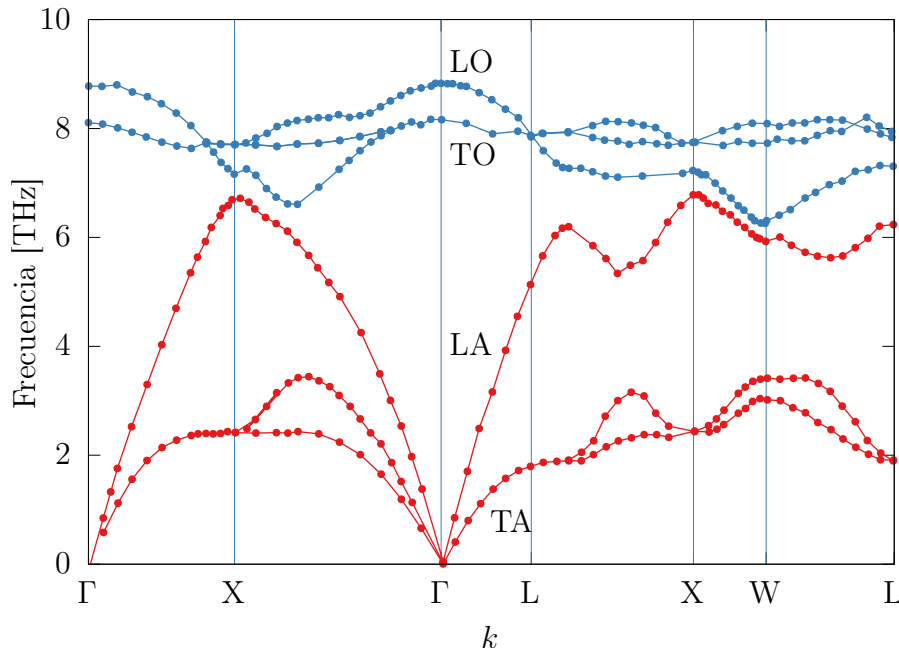
Vamos a ver a lo largo de este trabajo que crecer muestras con capas sucesivas de materiales con propiedades físicas variables da lugar a fenómenos interesantes. Por otro lado, a la hora de crecer muestras epitaxiales es importante que los materiales que componen las distintas capas tengan un parámetro de red lo más cercano posible. Esto se debe a que, como veremos más adelante en este capítulo, mientras mayor sea la diferencia entre parámetro de red mayor será la deformación necesaria para crecer de forma epitaxial. Esto resulta en una mayor energía elástica acumulada, que puede dar lugar a la formación de defectos en la estructura. La figura 1.5 muestra un diagrama de energía del *gap* semiconductor versus el parámetro de red para los materiales binarios y aleaciones ternarias relevantes para esta tesis. Este diagrama justifica la importancia del sistema material  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  en el crecimiento de heteroestructuras semiconductoras epitaxiales. Esto se debe a que permite variar las propiedades físicas (en este casos el *gap* semiconductor) en un amplio rango mientras que el parámetro de red se mantiene prácticamente constante a lo largo de todo el rango de composiciones.



**Figura 1.5:** Diagrama de Energía de *gap* y parámetro de red a temperatura ambiente para los materiales binarios (puntos) y aleaciones ternarias (líneas) que podemos crecer. El InP se incluye porque puede ser utilizado como sustrato. El color azul indica que el material posee un gap directo mientras que los materiales con *gap* indirecto están representados en color rojo

## 1.2. Vibraciones Atómicas

En los semiconductores con estructura zincblende hay dos átomos por celda unidad, por lo tanto hay seis grados de libertad, dando lugar a seis ramas de fonones que se dividen en tres modos acústicos (de menor energía) y tres modos ópticos. A lo largo de las direcciones de alta simetría los fonones pueden clasificarse como longitudinales o transversales dependiendo de si sus desplazamientos son perpendiculares o paralelos al vector de onda  $\vec{q}$ . La figura 1.6 presenta la relación de dispersión de fonones para GaAs a 12 K.



**Figura 1.6:** Relación de dispersión de fonones de GaAs a lo largo de las direcciones de alta simetría medida a 12 K [5]. Las ramas de fonones acústicos se grafican en rojo mientras que las de fonones ópticos se grafican en azul.

En el sólido los fonones transversales acústicos (TA) de larga longitud de onda corresponden a ondas de sonido de corte mientras que los fonones longitudinales acústicos (LA) son ondas de sonido de compresión. La velocidad de estas ondas viene dada por la pendiente de la relación de dispersión de los fonones en el punto  $\Gamma$ .

Para GaAs, y otros semiconductores de estructura zincblende, el fonón longitudinal óptico (LO) tiene mayor frecuencia que los fonones transversales ópticos (TO) cerca del centro de zona [1]. El nombre de fonones ópticos se debe a que pueden interactuar con la luz, en particular en el rango del espectro infrarrojo debido a sus energías típicas. Procesos de absorción de la luz por emisión de uno o más fonones dan lugar por ejemplo a picos de absorción en el infrarrojo para estos materiales [6]. Adicionalmente, otra interacción posible es la dispersión Raman, en la cual un fotón es dispersado en el material debido a la absorción o emisión de un fonón. Veremos en capítulos

siguientes que este proceso en particular es de gran relevancia por su uso en técnicas de caracterización de materiales.

## 1.3. Heteroestructuras

Uno de los aspectos más interesantes de la micro y nano fabricación es la posibilidad de producir muestras compuestas por una serie de capas de distintos materiales. En muchos casos esto da lugar a propiedades ópticas y electrónicas emergentes. Éstas dependen tanto de las propiedades intrínsecas de los materiales así como también de la estructura de capas que conforman la muestra. Esta es la idea básica detrás del diseño de una gran cantidad de dispositivos y muestras. En esta sección vamos a describir dos procesos físicos que ocurren cuando se crecen capas de dos materiales distintos en contacto que son de particular importancia para este trabajo. La primera de estas propiedades tiene que ver con la deformación de la estructura cristalina de los materiales y la segunda con la alineación de la estructura de bandas electrónicas de los mismos. Finalmente presentaremos dos ejemplos característicos de heteroestructuras basadas en materiales semiconductores III-V.

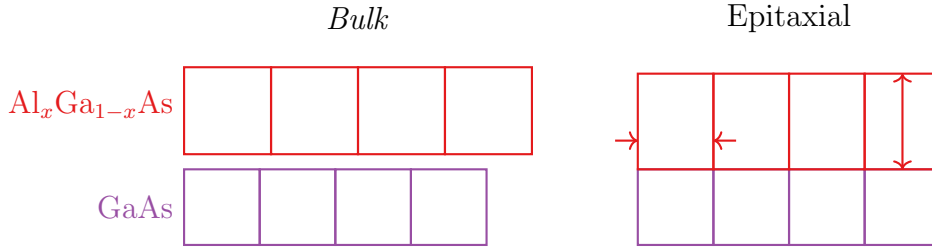
### 1.3.1. Deformación en capas epitaxiales

Una de las características principales de las estructuras estudiadas a lo largo de este trabajo es el hecho de que cuando se crecen sucesivas capas de materiales diferentes, estas crecen epitaxialmente. Esto significa que las capas crecen respetando la estructura cristalina y el parámetro de red de la capa anterior. En esta sección nos vamos a centrar en el sistema material GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  que es el de mayor relevancia para este trabajo. Como vimos este sistema material tiene la característica de que el parámetro de red varía muy poco con la composición. Sin embargo, estas pequeñas variaciones juegan un papel importante a la hora de diseñar y caracterizar heteroestructuras en este sistema material. En particular va a jugar un rol fundamental a la hora de analizar datos de difracción de rayos X.

Para ilustrar los fenómenos de deformación que tienen lugar al crecer capas epitaxiales en este sistema material vamos a tomar como ejemplo una capa de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  crecida sobre GaAs, aunque los resultados pueden ser generalizados fácilmente.

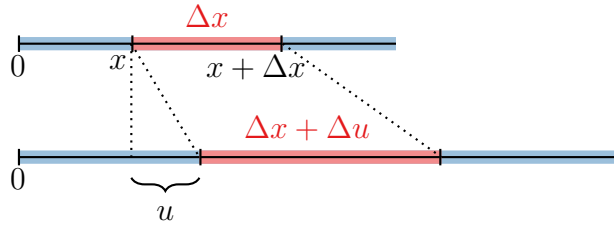
La diferencia de parámetro de red en la dirección vertical entre el sustrato de GaAs y una muestra de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  está determinada por dos propiedades de estos materiales. Por un lado, la mas obvia es que los materiales *bulk* tienen parámetros de red ligeramente distintos. El parámetro de red para el sistema material  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  crece con la composición [7]. Por otro lado, el crecimiento epitaxial introduce una deformación de la celda unidad de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . El parámetro de red de la muestra en el plano

perpendicular a la dirección de crecimiento se comprime adoptando el valor del sustrato. A su vez, esto induce una deformación en la dirección de crecimiento aumentando el parámetro de red en esta dirección. Esta deformación está determinada por las propiedades elásticas de estos materiales, en particular por el coeficiente de Poisson. La figura 1.7 muestra esquemáticamente este fenómeno.



**Figura 1.7:** Deformación de la celda unitaria de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  debido al crecimiento epitaxial sobre un sustrato de GaAs. La diferencia de parámetros de red está exagerada en este esquema para ilustrar el fenómeno.

La deformación de este tipo de heteroestructuras semiconductoras puede ser tratada en buena aproximación utilizando la teoría de mecánica del continuo [8]. Primero analicemos un ejemplo unidimensional como se ilustra en la figura 1.8. Al aplicar la tensión  $\sigma$ , un punto en una posición arbitraria  $x$  se desplaza una cantidad  $u$ . En un estiramiento uniforme  $u$  es una función lineal de  $x$  y la sección  $\Delta x$  es deformada a una longitud  $\Delta x + \Delta u$ . La deformación de la sección  $\Delta x$  se puede definir como  $e = du/dx$ .



**Figura 1.8:** Deformación inducida por una tensión en el caso unidimensional.

Para el caso bidimensional podemos proceder de manera equivalente. En este caso, las deformaciones se corresponden con las 4 cantidades:

$$e_{ij} = du_i/dx_j \quad \text{para } i, j = 1, 2. \quad (1.1)$$

Estas cuatro cantidades son las componentes de un tensor de rango 2. En ausencia de tensiones queremos que este tensor sea nulo. Esto no se cumple para las componentes definidas de esta manera dado que una rotación rígida del cuerpo genera componentes fuera de la diagonal no nulas. Para evitar este problema se descompone este tensor en la suma de un tensor simétrico y uno antisimétrico tal que  $e_{ij} = \epsilon_{ij} + \bar{\epsilon}_{ij}$ . Se define



como deformación a la parte simétrica del tensor:

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} + e_{ji}) = \epsilon_{ji}. \quad (1.2)$$

Las componentes de la diagonal miden directamente la extensión o compresión por unidad de longitud a lo largo de los ejes  $x$  e  $y$ . Las componentes fuera de la diagonal miden la deformación de corte. La parte antisimétrica del tensor contiene solo las dos componentes fuera de la diagonal que describen una rotación pura.

La descripción en tres dimensiones es una extensión directa del caso anterior. En este caso el tensor de deformaciones puede escribirse como:

$$\epsilon = \begin{bmatrix} e_{11} & \frac{1}{2}(e_{12} + e_{21}) & \frac{1}{2}(e_{13} + e_{31}) \\ \frac{1}{2}(e_{21} + e_{12}) & e_{22} & \frac{1}{2}(e_{23} + e_{32}) \\ \frac{1}{2}(e_{31} + e_{13}) & \frac{1}{2}(e_{32} + e_{23}) & e_{33} \end{bmatrix}. \quad (1.3)$$

Dado que el tensor es simétrico, sólo 6 de las 9 componentes son independientes. Debido a esto, es habitual adoptar la notación de Voigt en la cual se reemplaza la matriz de  $3 \times 3$  por una de  $6 \times 1$ . Para ello se construye este vector simbólico utilizando las siguientes sustituciones:  $11 \rightarrow 1$ ,  $22 \rightarrow 2$ ,  $33 \rightarrow 3$ ,  $23$  y  $32 \rightarrow 4$ ,  $31$  y  $13 \rightarrow 5$  y  $12$  y  $21 \rightarrow 6$ . Con esta notación:

$$\epsilon = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{pmatrix}. \quad (1.4)$$

Finalmente, suele hacerse un último cambio denominado convención de ingeniería en la cual las componentes de deformación de corte se reemplazan por:  $\epsilon_{ij}^{ing} = 2\epsilon_{ij}$ , para  $i \neq j$ . La utilización de esta notación y convención sirve para simplificar la notación del próximo paso de este desarrollo.

Al igual que lo hicimos con las deformaciones  $\epsilon$ , las componentes de la tensión se pueden combinar de manera simétrica para dar lugar a un tensor de segundo orden que llamaremos  $\sigma$ . Este tensor puede escribirse en forma vectorial, siguiendo la misma convención ya explicada para el tensor de deformaciones.

Si las tensiones no son demasiado grandes la interacción de los átomos que componen el sólido pueden describirse dentro de la aproximación armónica, obteniendo una

relación lineal entre tensión y deformación:

$$\sigma = -\mathbf{C}\epsilon. \quad (1.5)$$

Esto no es otra cosa que una generalización de la ley de Hooke donde la constante del resorte es reemplazada por el llamado tensor de rigidez elástica  $\mathbf{C}$ . Este tensor es de rango 4 y por lo tanto tiene  $3^4 = 81$  componentes  $C_{ijkl}$ . De todas maneras, considerando las simetrías presentes en los sólidos cristalinos el número de componentes no nulas se reduce a 36.  $\mathbf{C}$  se escribe usualmente en la convención de Voigt con la forma de una matriz de  $6 \times 6$ :

$$\begin{bmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1131} & C_{1112} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2231} & C_{2212} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3323} & C_{3331} & C_{3312} \\ C_{2311} & C_{2322} & C_{2333} & C_{2323} & C_{2331} & C_{2312} \\ C_{3111} & C_{3122} & C_{3133} & C_{3123} & C_{3131} & C_{3112} \\ C_{1211} & C_{1222} & C_{1233} & C_{1223} & C_{1231} & C_{1212} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix}. \quad (1.6)$$

Finalmente con esta notación tendremos:

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4^{ing} \\ \epsilon_5^{ing} \\ \epsilon_6^{ing} \end{pmatrix}. \quad (1.7)$$

La matriz  $\mathbf{C}$  es simétrica y por lo tanto tiene sólo 21 componentes independientes. Además, en cristales de alta simetría muchas componentes se anulan. Un caso particular es el de los cristales cúbicos que sólo tienen 3 constantes elásticas independientes:  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  y  $C_{44}$ . En este caso la matriz puede ser escrita de la siguiente manera:

$$\mathbf{C}_{cubica} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix}. \quad (1.8)$$

Típicamente, todos los materiales sólidos sufren una compresión transversal cuando se los estira longitudinalmente y una expansión transversal cuando se los comprime

longitudinalmente. Supongamos que aplicamos una tensión a lo largo de uno de los ejes principales de un sólido de estructura cristalina cúbica  $\sigma_1$  que da lugar a una deformación longitudinal  $\epsilon_1 = \epsilon_{\parallel}$ . Utilizando la ley de Hooke podemos obtener las siguientes ecuaciones:

$$\sigma_1 = C_{11}\epsilon_{\parallel} + C_{12}(\epsilon_2 + \epsilon_3) \quad (1.9)$$

$$\sigma_2 = C_{12}(\epsilon_1 + \epsilon_3) + C_{11}\epsilon_2 = 0 \quad (1.10)$$

$$\sigma_3 = C_{12}(\epsilon_1 + \epsilon_2) + C_{11}\epsilon_3 = 0 \quad (1.11)$$

Restando las ecuaciones (1.10) y (1.11) obtenemos  $\epsilon_2 = \epsilon_3 \equiv \epsilon_{\perp}$ , lo cual es esperable dada la simetría del cristal. Sumando las ecuaciones (1.10) y (1.11) encontramos la relación entre la deformación longitudinal y transversal:

$$\frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}} = -\frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}}. \quad (1.12)$$

Esto nos motiva definir el módulo de Poisson  $\nu \equiv -\epsilon_{\perp}/\epsilon_{\parallel}$ . Para un cristal cúbico, el módulo de Poisson toma el valor:

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}}. \quad (1.13)$$

Los valores de módulo de Poisson varían entre 0.5 (material incompresible) y  $-1$  (material perfectamente compresible). Para la mayoría de los materiales semiconductores más comunes el valor varía entre 0.25 y 0.3 [8].

Para una capa crecida de manera epitaxial sobre un sustrato de parámetro de red ligeramente distinto la tensión aplicada es biaxial. En nuestro caso ambos cristales son cúbicos y la dirección de crecimiento es la (001) con lo cual la tensión estará aplicada sobre dos de los ejes principales del cristal. La deformación en los ejes paralelos a la tensión será  $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} \equiv \epsilon_{\parallel}$  y queremos calcular la deformación en la dirección perpendicular  $\epsilon_{zz} \equiv \epsilon_{\perp}$ . La tensión en esta dirección es nula  $\sigma_{\perp} = 0$ . Usando la ley de Hooke obtenemos:

$$\sigma_{\perp} = 2C_{12}\epsilon_{\parallel} + C_{11}\epsilon_{\perp} = 0. \quad (1.14)$$

Con lo cual:

$$\frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}} = -\frac{2C_{12}}{C_{11}}. \quad (1.15)$$

Para una capa de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  epitaxial sobre un sustrato de GaAs la deformación paralela a la tensión será la diferencia entre el parámetro de red del  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  relajado  $a_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}}$  y el parámetro del sustrato  $a_{\text{GaAs}}$  (para simplificar la notación los llamaremos  $a_{ag}$  y  $a_g$  respectivamente). La deformación en la dirección perpendicular a

la tensión, será igual a la diferencia entre el parámetro de red del  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  deformado en la dirección de crecimiento  $c_{\text{Ag}}^s$ , que llamaremos  $c_{ag}$ , y el parámetro de red del  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$   $a_{ag}$ .

$$\epsilon_{\perp} = \frac{c_{ag}^s - a_{ag}}{a_{ag}} \quad (1.16)$$

$$\epsilon_{\parallel} = \frac{a_g - a_{ag}}{a_{ag}} \quad (1.17)$$

Introduciendo estos resultados en la ecuación (1.13) obtenemos:

$$\frac{c_{ag}^s - a_{ag}}{a_g - a_{ag}} = -\frac{2C_{12}}{C_{11}} \quad (1.18)$$

$$c_{ag}^s - a_{ag} = -\frac{2C_{12}}{C_{11}}(a_g - a_{ag}) \quad (1.19)$$

$$c_{ag}^s - a_g + a_g - a_{ag} = -\frac{2C_{12}}{C_{11}}(a_g - a_{ag}) \quad (1.20)$$

$$\frac{c_{ag}^s - a_g}{a_g} = \left( \frac{2C_{12}}{C_{11}} + 1 \right) \frac{a_{ag} - a_g}{a_g} \quad (1.21)$$

Utilizando la ecuación (1.13) podemos reescribir este último resultado en términos del coeficiente de Poisson del  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ,  $\nu_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}} \equiv \nu_{ag}$ :

$$\frac{c_{ag}^s - a_g}{a_g} = \left( \frac{1 + \nu_{ag}}{1 - \nu_{ag}} \right) \frac{a_{ag} - a_g}{a_g} \quad (1.22)$$

$$\frac{\Delta d}{d} = \left( \frac{1 + \nu_{ag}}{1 - \nu_{ag}} \right) \frac{\Delta a}{a}, \quad (1.23)$$

donde en el último paso hemos llamado  $\Delta d/d$  a la diferencia de parámetro de red en la dirección de crecimiento entre el  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  epitaxial y el sustrato dividido por el parámetro de red del sustrato y  $\Delta a/a$  a la diferencia de parámetro de red entre el  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  relajado y el GaAs dividido por el parámetro de red del GaAs. Este resultado va a ser de gran importancia para la caracterización de capas deformadas por difracción de rayos X.

Otro parámetro importante para el crecimiento epitaxial es el de espesor crítico. Una capa deformada contiene una dada energía elástica acumulada por unidad de volumen  $E/V$ . El trabajo diferencial asociado a la deformación, para un incremento diferencial

de tensión viene dado por [8]:

$$\frac{1}{V}dE = \sum_{i=1}^6 \sigma_i d\epsilon_i. \quad (1.24)$$

La integral de 1.24 usando 1.7 puede calcularse como:

$$\frac{E}{V} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{k=1}^6 C_{ik} \epsilon_i \epsilon_k. \quad (1.25)$$

Para un material cúbico 1.25 toma el valor:

$$\frac{E}{V} = \frac{1}{2} [C_{11}(\epsilon_{xx}^2 + \epsilon_{yy}^2 + \epsilon_{zz}^2) + 2C_{12}(\epsilon_{yy}\epsilon_{zz} + \epsilon_{zz}\epsilon_{xx} + \epsilon_{xx}\epsilon_{yy}) + C_{44}(\epsilon_{yz}^2 + \epsilon_{zx}^2 + \epsilon_{xy}^2)], \quad (1.26)$$

donde se tienen tres términos de deformación hidrostática, uniaxial y de corte. Vemos que en la aproximación armónica de la ley de Hooke la densidad de energía aumenta cuadráticamente con la deformación. Si consideramos una capa de un material cúbico deformada biaxialmente debido al crecimiento epitaxial, la densidad de energía viene dada por [9]:

$$\frac{E}{At} = 2G\epsilon_{\parallel}^2 \frac{1+\nu}{1-\nu}, \quad (1.27)$$

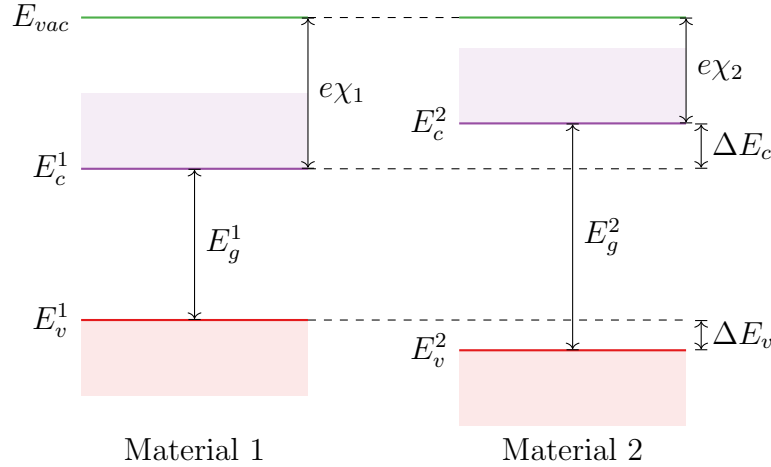
donde  $A$ ,  $t$ ,  $G$ ,  $\epsilon_{\parallel}$  y  $\nu$  son el área, el espesor deformado, el módulo de cizalladura ( $G = C_{44}$ ), la deformación en el plano paralelo a la interfase y el coeficiente de Poisson de la capa respectivamente. Lo que este cálculo muestra es que  $E/A$  aumenta linealmente con el espesor de la capa  $t$  y cuadráticamente con  $\epsilon_{\parallel}$ . Esto nos indica que a medida que el espesor de la capa aumenta, la energía se acumula. Para algún espesor crítico  $t_c$  esta energía es mayor que la necesaria para producir defectos que relajan la deformación plásticamente. Estos defectos son dislocaciones.

Muchos modelos fueron desarrollados para calcular el espesor crítico de capas epitaxiales dependiendo de la discordancia  $f$  (*missmatch*) entre el parámetro de red de la capa y el sustrato [10, 11]. Todos los modelos consideran algún tipo de balance energético o de fuerzas, comparando la energía relajada por la formación de un defecto particular con el costo de energía asociado a la formación de dicho defecto. El detalle de estos cálculos depende de la geometría de la dislocación y está más allá del objetivo de este trabajo. Sin embargo, podemos mencionar que para capas de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  sobre GaAs este espesor crítico puede ser estimado en el rango de 5  $\mu\text{m}$  a 6  $\mu\text{m}$  [8].

### 1.3.2. Alineación de bandas electrónicas

La segunda propiedad que vamos a estudiar está relacionada con cómo se alinean las bandas electrónicas de dos materiales semiconductores cuando se los pone en contacto. Vale la pena remarcar que no vamos a tener en cuenta la existencia de capas dopadas en este análisis. La presencia de dopaje genera una gran variedad de fenómenos muy interesantes e importantes por ejemplo en la formación de gases bidimensionales de electrones. Debido a que estos fenómenos no son relevantes para el desarrollo de este trabajo, vamos a considerar estructuras no dopadas.

El cálculo del alineamiento de bandas tiene una gran importancia debido a que controla el transporte y el confinamiento de los portadores de carga y, por lo tanto, las propiedades electro-ópticas de las heteroestructuras. Tanto el cálculo como la determinación experimental de las discontinuidades de bandas acarrearán una gran dificultad. Hasta el momento no se cuenta con una teoría cerrada de la física del alineamiento de bandas en semiconductores [8].



**Figura 1.9:** Esquema de la alineación de bandas para dos materiales semiconductores de acuerdo a la regla de la afinidad electrónica (ver detalles en el texto).

Una de las teorías básicas para la descripción de este fenómeno es la denominada regla de la afinidad electrónica o regla de Anderson [12, 13]. Esta regla describe el caso ideal en el cual las bandas se alinean igualando los niveles de vacío de ambos materiales, que sirven de referencia. El nivel de vacío es la energía correspondiente a un electrón fuera del material pero cerca de la superficie en una interfase semiconductor-vacío [1]. Esta situación está ilustrada en la figura 1.9. En este caso se cumple que la discontinuidad de energía en la banda de conducción toma el valor:

$$\Delta E_c = e(\chi_1 - \chi_2), \quad (1.28)$$

donde  $e$  es la carga del electrón y  $\chi$  es la afinidad electrónica definida de tal manera que se cumple la relación  $e\chi = E_{vac} - E_c$ .  $E_{vac}$  es la energía necesaria para extraer

un electrón del fondo de la banda de conducción del material y  $E_c$  es la energía del fondo de la banda de conducción. La diferencia entre la afinidad electrónica y la función trabajo de un material semiconductor es que esta última mide la diferencia de energía entre el nivel de vacío y el nivel de Fermi, mientras que la afinidad electrónica se mide desde el fondo de la banda de conducción. La discontinuidad correspondiente para la banda de valencia viene dada por:

$$\Delta E_v = E_g^1 - E_g^2 - \Delta E_c, \quad (1.29)$$

siendo  $E_g$  la energía del *gap* semiconductor.

Cálculos teóricos sugieren que sólo alejándose una capa atómica de la interfase la estructura electrónica se vuelve muy similar a la de los materiales *bulk* [8]. Por lo tanto la discontinuidad de las bandas puede considerarse abrupta como la representada en la figura 1.9. Esto no se aplica para los efectos de curvatura de las bandas debido a la transferencia de cargas que ocurre para igualar los niveles de Fermi de los materiales. Estas curvaturas tienen longitudes características grandes (escala de 1  $\mu\text{m}$ ). Por lo tanto, estructuras semiconductoras compuestas por capas de espesores nanométrico embebidas en otro material pueden representarse por bandas planas [8].

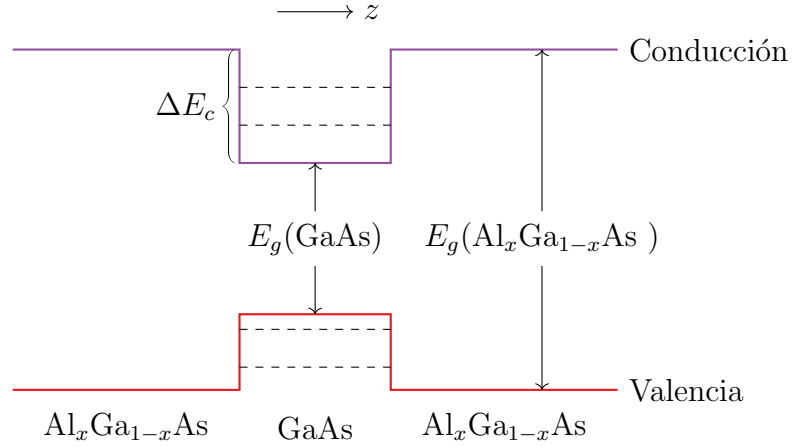
El principal problema de la regla de la afinidad electrónica es que la energía de vacío de referencia no es una propiedad del material *bulk*. La afinidad electrónica  $\chi$  es determinada por experimentos que involucran la superficie del material. Por lo tanto la estructura de la superficie y cambios relacionados con la misma pueden afectar fuertemente el potencial. Esto hace que la energía de vacío no sea una referencia confiable. Se sabe que los valores de la afinidad electrónica están afectados por la reconstrucción de la superficie, la relajación que puede cambiar ligeramente la posición de los átomos, estados electrónicos de superficie, impurezas en la interfase y capas de dipolos en la superficie.

Como ya mencionamos, hasta el momento no se cuenta con una predicción teórica confiable de los valores de discontinuidad de bandas electrónicas en heteroestructuras de materiales semiconductores. Por lo tanto en general se utiliza un enfoque fenomenológico basado en resultados experimentales obtenidos en estructuras y materiales particulares. El sistema material de mayor relevancia para este trabajo es el de las aleaciones ternarias  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  que ha sido ampliamente estudiado [7, 12, 14]. El consenso general es que para heteroestructuras basadas en  $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  la discontinuidad de la banda de valencia tiene una dependencia lineal en todo el rango de composiciones:  $\Delta E_v = x(0.57 \pm 0.01) \text{ eV}$  [14]. Por otro lado, la discontinuidad de la banda de conducción sigue una dependencia lineal para el caso de *gap* directo ( $0 < x < 0.45$ ):  $\Delta E_c = x(0.87 \pm 0.01) \text{ eV}$  [14]. Estos resultados pueden combinarse en la comúnmente mencionada regla 60:40 que indica que el cociente de discontinuidades  $r = \Delta E_c/\Delta E_v$

toma aproximadamente este valor [14]. Para el caso de gap indirecto ( $x > 0.45$ )  $\Delta E_c$  varía lentamente con  $x$ . Resultados presentados en [7] indicaban que esta variación era decreciente con  $x$  aunque resultados más recientes [14] indican, por el contrario, que  $\Delta E_c$  crece linealmente con  $x$  en este rango, tomando un valor de 0.38 eV para AlAs.

### 1.3.3. Confinamiento electrónico

Consideremos a continuación una estructura semiconductor compuesta por una capa de un material cuyo *gap* de energía tiene un valor  $E_g^1$  rodeada por un material con energía de *gap*  $E_g^2$  de tal manera que  $E_g^1 < E_g^2$ . Una realización muy común de este sistema se logra con una capa de GaAs entre dos capas de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  (figura 1.10). Debido a la diferencia de los *gaps* de ambos materiales se producen las discontinuidades de bandas discutidas previamente.



**Figura 1.10:** Perfil de bandas de un pozo cuántico simétrico de GaAs con barreras de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ .

En el análisis siguientes nos vamos a enfocar en las soluciones para excitaciones tipo electrón en la banda de conducción que es no degenerada. Consideraciones similares pueden hacerse para excitaciones tipo hueco en la banda de valencia aunque el problema es más complejo debido a la mezcla de bandas degeneradas. Una descripción de este último caso puede verse en el libro de Haug y Koch [15].

Las discontinuidades de la banda de conducción actúan como barreras que confinan el movimiento de los electrones en la dirección  $z$  dentro de la capa central de la estructura, dando lugar a estados electrónicos discretos. Por supuesto, para energías mayores a las de las barreras existen estados extendidos con un espectro de energía continuo.

Consideremos primero el caso de un pozo cuántico ideal en el cual electrones excitados ópticamente están completamente confinados dentro del material del pozo. En este caso idealizado la función de onda de estos estados excitados tiene que anularse en las interfases entre el pozo y las barreras. En las funciones de onda de Bloch la onda



plana envolvente para el movimiento en la dirección  $z$ , perpendicular al pozo, debe reemplazarse por funciones de onda cuantizadas  $\zeta_n(z)$ :

$$\psi(\vec{r}) = \zeta(z) \frac{\exp[i(k_x x + k_y y)]}{L} u_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (1.30)$$

Las energías de estos estados envolventes cuantizados son muy similares a las de una partícula en una caja. Estas energías son proporcionales a  $n/L_c^2$ , donde  $n = 1, 2, 3, \dots$  y  $L_c$  es el ancho del pozo. Una reducción del tamaño de la estructura se ve reflejado en un aumento de las energías. Debido al movimiento adicional dentro de la capa cada uno de estos niveles de energía forma una sub-banda. Para los efectos del movimiento traslacional dentro de la capa que forma el pozo el sistema puede aproximarse como bidimensional. El hecho de que el movimiento traslacional tenga una dimensionalidad reducida trae aparejada una modificación de la densidad de estados electrónicos  $g(E)$ , que para una dimensión  $d$  cumple  $g_d(E) \propto E^{d/2-1}$  [15].

Soluciones analíticas simples pueden encontrarse para el caso de potencial de confinamiento ideal:

$$V_{con}(z) = \begin{cases} 0 & \text{si } -L_c/2 < z < L_c/2 \\ \infty & \text{si } |z| > L_c/2. \end{cases} \quad (1.31)$$

En el plano  $x$ - $y$  no hay confinamiento y los electrones pueden moverse libremente. La ecuación de Schrödinger para electrones en el pozo ideal es:

$$[\mathcal{H}_e(\vec{r}) + V_{con}(z)]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (1.32)$$

Las funciones de onda tendrán la forma 1.30.

Vamos a trabajar en la aproximación de masa efectiva en la cual el Hamiltoniano sin el potencial de confinamiento da lugar a energías  $E_e(k) = E_g + \hbar^2(k_{\perp}^2 + k_z^2)/2m_e$ , donde  $m_e$  es la masa efectiva de los electrones en la banda de conducción. La ecuación de Schrödinger unidimensional que nos permite encontrar las funciones  $\zeta(z)$  es:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \zeta(z) = E_z \zeta(z). \quad (1.33)$$

En este caso simplificado, las soluciones son las de una partícula en un pozo infinito:

$$\zeta(z) = A \sin(k_z z) + B \cos(k_z z), \quad (1.34)$$

donde  $A$  y  $B$  son constantes a determinar y:

$$k_z^2 = 2m_e \frac{E_z}{\hbar^2}. \quad (1.35)$$

Las condiciones de contorno son:

$$\zeta(L_c/2) = \zeta(-L_c/2) = 0. \quad (1.36)$$

Dada la simetría de inversión del potencial, los estados pueden ser clasificados como pares e impares, con  $A$  o  $B$  igual a cero respectivamente:

$$\zeta_{par}(z) = \sqrt{\frac{2}{L_c}} \cos k_z z \quad (1.37)$$

$$\zeta_{impar}(z) = \sqrt{\frac{2}{L_c}} \sin k_z z. \quad (1.38)$$

Usando la condición de contorno 1.36 obtenemos:

$$k_{z,par} = \frac{\pi}{L_c}(2n - 1) \quad (1.39)$$

$$k_{z,impar} = \frac{\pi}{L_c}2n, \quad (1.40)$$

con  $n = 1, 2, 3, \dots$

Con este resultado utilizando la ecuación (1.35) obtenemos:

$$E_z = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e L_c^2} \bar{n}^2, \quad (1.41)$$

con  $\bar{n} = 2n - 1$  para estados pares y  $\bar{n} = 2n$  para estados impares.

Sumando las energías de movimiento en el plano y de la dirección  $z$  encontramos la energía total del electrón sujeto a un potencial unidimensional de confinamiento:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{n^2 \pi^2}{L_c^2} + k_{\perp}^2 \right). \quad (1.42)$$

indicando una sucesión de subbandas de energía parabólica separadas por  $\hbar^2 \pi^2 / 2m_e L_c^2$ . Cada subbanda se corresponde con un número cuántico  $n$ .

Para una descripción más realista es necesario considerar el caso de barreras finitas. En este caso el potencial fuera del pozo toma un valor finito  $V_0$ . La resolución del problema es similar aunque en este caso la función de onda no se anula fuera del pozo si no que se corresponde con exponenciales que decrecen a medida que la coordenada  $z$  se aleja del pozo. Las condiciones de contorno en este caso corresponden con exigir continuidad de la función de onda y su derivada en las interfases. Debido a que el potencial mantiene la simetría del caso de barreras infinitas, los estados también pueden clasificarse en pares e impares.

Las funciones de onda pares vienen dadas por:

$$\zeta_{par}(z) = \begin{cases} B \cos(k_z z) & \text{si } -L_c/2 < z < L_c/2 \\ C \exp(-k_z z) & \text{si } z > L_c/2 \\ C \exp(k_z z) & \text{si } z < -L_c/2, \end{cases} \quad (1.43)$$

con la condición:

$$\sqrt{E_z} \tan \left( \sqrt{m_e \frac{E_z}{2\hbar^2}} L_c \right) = \sqrt{V_0 - E_z}. \quad (1.44)$$

De manera análoga, las funciones de onda impares vienen dadas por:

$$\zeta_{impar}(z) = \begin{cases} B \sin(k_z z) & \text{si } -L_c/2 < z < L_c/2 \\ C \exp(-k_z z) & \text{si } z > L_c/2 \\ -C \exp(k_z z) & \text{si } z < -L_c/2, \end{cases} \quad (1.45)$$

con la condición:

$$-\sqrt{E_z} \cot \left( \sqrt{m_e \frac{E_z}{2\hbar^2}} L_c \right) = \sqrt{V_0 - E_z}. \quad (1.46)$$

Para obtener las energías es necesario resolver numéricamente las ecuaciones (1.44) y (1.46). El número de estados ligados depende de la profundidad del potencial y del ancho del pozo. Siempre que el potencial  $V_0$  sea positivo existe por lo menos un estado confinado fundamental que será impar. Si existen más estados la simetría de los mismos alterna entre par e impar al igual que en el caso de potencial infinito [15].

La aparición de estos estados confinados en las estructuras tipo pozo cuántico modifica las propiedades ópticas de la muestra comparado con el caso de los materiales *bulk*. Esto se debe a que por ejemplo, las energías de las transiciones electrónicas entre la banda de valencia y de conducción (inter-banda) cambia debido al confinamiento. Más aún aparece un nuevo tipo de transiciones llamadas transiciones inter-sub-banda que involucra estados dentro de la banda de conducción o de valencia pero pertenecientes a diferentes sub-bandas. Esto se va a ver reflejado en los espectros de absorción de las muestras y, como veremos más adelante, en los espectros de procesos de emisión como la fotoluminiscencia.

Si bien los pozos cuánticos son heteroestructuras muy simples, son la base fundamental de estructuras más complejas de gran interés científico y tecnológico. Podemos mencionar por ejemplo estructuras como detectores de infrarrojo (QWIPS) [16] y láseres de cascada cuántica (QCL) [17]. En base a lo que vimos hasta el momento en este capítulo podemos concluir que las propiedades ópticas y electrónicas de estas estructuras van a depender fuertemente de los espesores y la composición de las capas que

las componen. Este va a ser un punto de fundamental importancia para el desarrollo del presente trabajo.

## Capítulo 2

# Epitaxia por Haces Moleculares

La epitaxia por haces moleculares (MBE, por sus siglas en inglés) es una técnica de crecimiento de cristales basada en la interacción de haces moleculares con un sustrato calefaccionado [18]. Este proceso se realiza en condiciones de ultra alto vacío (UHV, por sus siglas en inglés) con presiones base del orden de  $10^{-10} \sim 10^{-11}$  Torr. El término “haces moleculares” hace referencia a un flujo cinético unidireccional de átomos o moléculas sin colisiones entre ellos, en contraste con un flujo viscoso. El término “epitaxial” se refiere a que cada capa atómica crece de manera ordenada sobre la estructura cristalina de la capa anterior. Esto implica que en el crecimiento por MBE es muy importante la calidad de los sustratos que deben ser monocristalinos.

Durante las últimas décadas ha sido ampliamente demostrado que las tecnologías de crecimiento epitaxial de materiales tienen ventajas únicas respecto de técnicas más simples, a pesar de su costo tecnológico generalmente mayor [18].

El principio de funcionamiento básico de la técnica de MBE es muy similar a la de una evaporadora térmica convencional. Los materiales a depositar se colocan en crisoles cerámicos que son calentados hasta una temperatura suficientemente alta como para que la evaporación (o sublimación) ocurra. Estos átomos o moléculas evaporadas se depositan luego sobre un sustrato. Sin embargo, el crecimiento por MBE se diferencia por realizarse en condiciones de UHV. Las bajas presiones base utilizadas garantizan una baja tasa de depósito de contaminantes en la superficie, con lo cual las velocidades de crecimiento pueden ser muy bajas (del orden de 1 monocapa por segundo o menores) manteniendo una alta pureza en la muestra. Esto permite tener un control preciso de la composición y las condiciones de crecimiento, así como también monitoreo *in situ* y en tiempo real. Una de las características principales de esta técnica es la posibilidad de controlar de manera abrupta o continua el dopaje y la composición. Esto permite el crecimiento de estructuras complejas con confinamiento cuántico en 2 o 3 dimensiones. De hecho muchas estructuras cuánticas (pozos cuánticos, superredes, heteroestructuras selectivamente dopadas y puntos cuánticos, entre otras) fueron experimentalmente

realizados en muestras crecidas por MBE [18].

## 2.1. Fundamentos de MBE

La epitaxia por haces moleculares es un proceso de crecimiento de materiales que tiene lugar en condiciones de UHV sobre un sustrato monocristalino por la interacción de las especies atómicas adsorbidas que son provistas por haces moleculares. Las capas depositadas tienen la misma estructura cristalina que el sustrato o una estructura con una simetría similar y el parámetro de red en general no difiere en mas del 10 % [18]. Los haces en general son producidos por evaporación o sublimación de materiales contenidos en crisoles de alta pureza.

Quizás el ejemplo más característico de crecimiento por MBE, y que está relacionado con este trabajo en particular, es el de los semiconductores III-V. En este caso los átomos de los materiales del grupo III y las moléculas de los materiales del grupo V que son adsorbidas en la superficie migran hasta encontrar una vacancia adecuada en los sitios de la red cristalina, donde son incorporados a la fase sólida. En el caso particular de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  los átomos de Al y Ga son distribuidos al azar dentro de los sitios correspondientes. Flujos atómicos de Si y Be son utilizados como dopantes tipo  $n$  y  $p$  respectivamente.

En general es posible calentar el sustrato para lograr una activación térmica eficiente de la migración de los átomos en la superficie, dando lugar a estructuras ordenadas. Esto en conjunto con las condiciones de UHV da lugar a muestras con pocos defectos. Las condiciones de UHV son importantes también para evitar contaminantes que pueden alterar la morfología de la superficie.

Una consecuencia de las condiciones de UHV es que el crecimiento tiene lugar en un régimen molecular, en contraste con un régimen viscoso, típico de tecnologías de fase vapor que son técnicas epitaxiales que compiten con MBE [18]. El régimen molecular se caracteriza por un camino libre medio entre colisiones mayores o del orden de las distancias características del equipo, como por ejemplo las distancias entre celdas y sustrato ( $< 0.3\text{ m}$ ). Debido a que las moléculas no interactúan durante sus trayectorias es posible utilizar *shutters* mecánicos para interrumpir su paso. Esto permite controlar de manera abrupta la composición, en los tiempos característicos de cierre y aperturas de *shutters* que son de aproximadamente 0.1 s. Dado que las velocidades de crecimiento son del orden de 1 monocapa por segundo o menores, el espesor efectivo de las interfases con diferente composición o dopaje puede mantenerse bien por debajo de una monocapa.

La física que toma lugar en la superficie de la muestra durante el crecimiento es compleja [18]. Si bien no vamos a entrar en detalle en la descripción de estos procesos vamos a mencionar algunos resultados de relevancia para el crecimiento de las muestras

presentadas en este trabajo. Quizás el resultado más importante en este sentido es el presentado por Arthur [19] que muestra que en condiciones ricas en arsénico (es decir con una sobrepresión de arsénico) la cinética del depósito de capas de GaAs es controlada por la adsorción de moléculas de As, mientras que la velocidad de crecimiento está determinada por el flujo atómico de los materiales del grupo III.

El haz molecular de arsénico utilizado durante el crecimiento puede consistir de moléculas de  $\text{As}_4$  (producto directo de la sublimación) o  $\text{As}_2$  rompiendo térmicamente las moléculas de  $\text{As}_4$ . Los procesos de incorporación de As a la superficie de GaAs varían para estos dos tipos de moléculas. El proceso con moléculas de  $\text{As}_4$  es más complejo. Para el crecimiento correcto de GaAs estequiométrico con un haz de  $\text{As}_4$  hay que garantizar que al menos el flujo de As incidiendo sobre la superficie es al menos dos veces mayor que el de Ga [18]. Si bien veremos que nuestro equipo cuenta con la posibilidad de generar un haz de moléculas de  $\text{As}_2$  todas las muestras hasta el momento de escritura de este trabajo fueron crecidas con un haz de moléculas de  $\text{As}_4$ .

## 2.2. Descripción general del equipo

El MBE instalado en el Centro Atómico Bariloche es un equipo de la marca francesa Riber, modelo Compact 21. Este modelo es ampliamente utilizado en investigación y permite crecer muestras sobre sustratos de 2" y 3" de diámetro. Este equipo está destinado al crecimiento de materiales semiconductores III-V. En particular contamos con celdas de As como material del grupo V y Al, Ga e In como metales del grupo III. Esto nos permite crecer materiales binarios tales como GaAs, AlAs e InAs y sus aleaciones ternarias o incluso cuaternarias. Además contamos con celdas de Si y Be para dopaje tipo  $n$  y  $p$  respectivamente. La figura 2.1 muestra una foto del MBE instalado en la sala limpia del Centro Atómico Bariloche.

El equipo cuenta con un sistema de ultra alto vacío alcanzando presiones base en el orden de  $10^{-11}$  Torr. Durante el crecimiento es posible realizar difracción de electrones rasantes de alta energía (RHEED, por sus siglas en inglés) sobre la superficie de la muestra. En esta sección describiremos los componentes principales del equipo y su funcionamiento.

Una de las complejidades de un MBE tiene que ver con la compatibilidad de los materiales utilizados en sus componentes. Por un lado no todos los materiales empleados normalmente en equipos de medición son compatibles con UHV. Por otro lado la utilización de As, que es altamente corrosivo, restringe aún más los materiales a utilizar. Por último, muchos de los componentes son sometidos a altas temperaturas durante la operación del equipo. Todos estos requerimientos limitan de gran manera la selección de materiales compatibles. Es por este motivo que muchas de las piezas internas del MBE son de materiales como molibdeno y tantalio. Todas las cámaras de vacío están



**Figura 2.1:** Equipo de crecimiento epitaxial por haces moleculares instalado en la sala limpia del Centro Atómico Bariloche

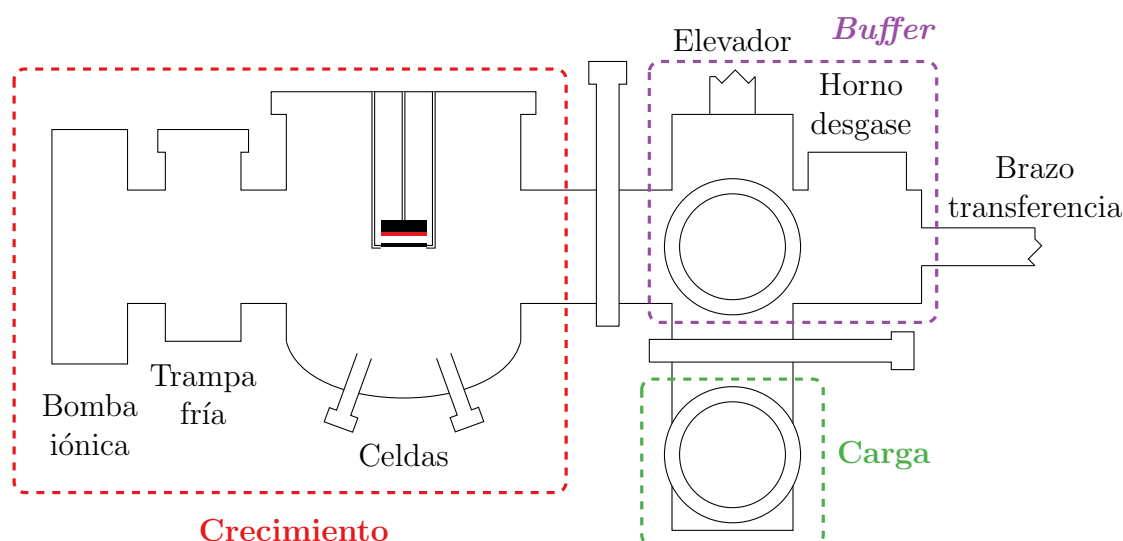
construidas en acero inoxidable.

### 2.2.1. Sistema de vacío

Este equipo cuenta con tres cámaras de vacío independientes como puede verse en el esquema presentado en la figura 2.2. Estas cámaras están separadas por válvulas exclusas que permiten independizarlas completamente. La menor de ellas es la cámara de carga y descarga de sustratos y muestras. Esta cámara es de alto vacío y es la única que se ventea durante la operación normal del equipo. Esta cámara cuenta con una bomba mecánica seca y una bomba turbomolecular. Al ser una cámara pequeña puede ser bombeada rápidamente hasta presiones suficientemente bajas para poder comunicarla con la siguiente cámara. La cámara de carga cuenta con una serie de lámparas halógenas que sirven para calentar los sustratos cargados en el equipo con el objetivo de desgasar moléculas adsorbidas en los mismos. Con este juego de lámparas se alcanza una temperatura de 150 °C.

La segunda cámara es la denominada cámara de *buffer*. Esta cámara alcanza condiciones de ultra alto vacío y su función es la de almacenar sustratos limpios y muestras crecidas. Además, esta cámara cuenta con un horno de desgas que se utiliza para realizar un último desgas de las muestras inmediatamente antes de realizar un crecimiento. En el caso de GaAs se realiza un horneado a 350 °C durante una hora. Esto permite evaporar moléculas de agua que pueden estar adsorbidas en la superficie de los sustratos y evitar que ésta ingrese a la cámara de crecimiento. Para lograr condiciones de UHV, la cámara de *buffer* posee una bomba iónica y una bomba de sublimación de





**Figura 2.2:** Diagrama de la vista de frente del equipo donde se indican las tres cámaras de vacío y algunos de sus principales componentes

Ti. Esta cámara solo es venteadada en caso de que se necesite realizar una reparación en la misma.

La cámara principal del equipo o cámara de crecimiento es, como su nombre lo indica, la cámara donde se crecen las muestras. Al igual que la cámara de *buffer* esta cámara alcanza condiciones de UHV. Posee también una bomba iónica y una bomba de sublimación de Ti pero tiene además una bomba criogénica y trampas frías con circulación de nitrógeno líquido. En particular la zona central de la cámara, donde se coloca la muestra, está completamente rodeada por una camisa de doble pared por cuyo interior circula nitrógeno líquido. Este componente del sistema de vacío se denomina *shroud* y tiene una doble función. Por un lado sirve como una trampa fría convencional mejorando la presión de la cámara pero también hace que los átomos o moléculas provenientes de las celdas que no se depositen sobre la muestra se adhieran a estas paredes frías. Esto asegura, en particular, que los átomos de los metales del grupo III recorran la cámara sólo una vez. De esta forma, cuando se cierra el *shutter* de una celda, efectivamente este material deja de depositarse.

El *shroud* que rodea la zona central de la cámara tiene una geometría compleja debido a que posee agujeros alineados con las celdas materiales para permitir el paso de los haces moleculares y de varios otros componentes del equipo. Por lo tanto, es fundamental evitar la formación de burbujas en el nitrógeno líquido en su interior, dado que estas burbujas podrían ser atrapadas en el interior del *shroud* produciendo zonas calientes en el mismo desde donde los materiales depositados con el uso normal del equipo podrían reevaporarse contaminando las muestras siguientes. Por tal motivo el nitrógeno líquido se introduce al equipo a través de un separador de fases instalado en el primer piso del edificio. El separador de fases es esencialmente un tanque de reserva

de nitrógeno líquido que funciona por gravedad y asegura la constante circulación de líquido sin burbujas. El líquido ingresa al *shroud* desde el separador de fases a través de una manguera de entrada y vuelve al separador luego de circular por el interior a través de una manguera de salida.

Para la medición de presión el equipo cuenta con manómetros de ionización en las cámaras de crecimiento y de *buffer* y un manómetro de amplio rango en la cámara de carga que permite medir desde presión atmosférica hasta condiciones de alto vacío.

Todo el sistema de vacío descrito hasta el momento funciona de manera continua durante la operación normal del equipo. Las cámaras de *buffer* y crecimiento sólo se ventean en caso de que se necesite recargar materiales o realizar alguna reparación. En caso de que esto ocurra, contamos con una bomba mecánica seca adicional que es utilizada para comenzar el bombeo del equipo hasta presiones del orden de  $1 \times 10^{-2}$  Torr a las cuales es posible encender la bomba criogénica.

Todas las bridas del equipo son del tipo *ConFlat* (CF). Estos sellos de vacío usan en general un *gasket* de cobre que se aprieta entre dos cuchillas produciendo una unión metal-metal que produce un cierre a prueba de pérdidas. Debido a la presencia de arsénico en el interior del equipo se utilizan *gaskets* de cobre con un recubrimiento de plata que evita la corrosión.

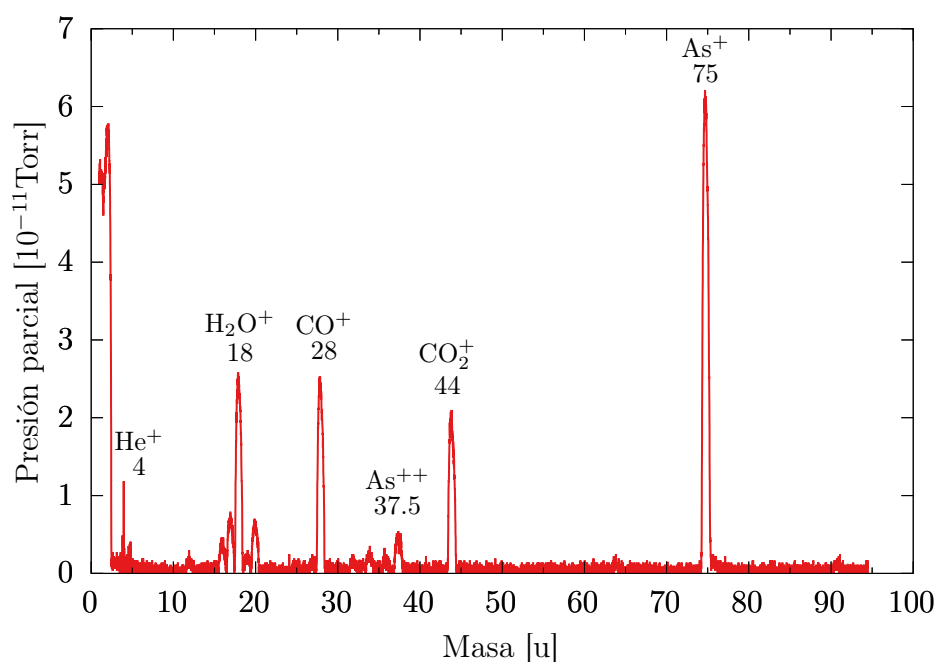
### 2.2.2. Analizador de gases residuales

Un componente de gran importancia en este equipo es el analizador de gases residuales (RGA, por sus siglas en inglés). El RGA es un espectrómetro de masas que permite analizar el ambiente de vacío de la cámara principal para monitorear contaminantes y de especies químicas de interés, como por ejemplo vapor de agua, y detectar pérdidas. Nuestro equipo cuenta con un RGA Hiden Analytical, modelo Halo 201 MBE. Este analizador está específicamente diseñado para ser compatible con sistemas MBE y posee un cableado de Mo en lugar del usual de Cu y una cubierta anti corrosión para la fuente de iones. Este equipo permite medir la presión parcial de las distintas moléculas presentes en la cámara de crecimiento. Tiene una sensibilidad mínima de  $1.5 \times 10^{-13}$  Torr y puede detectar moléculas con masas de hasta 100 u. El equipo se controla de manera remota a través de una computadora y tiene un modo de medición de detección de pérdidas en el cual se puede medir de manera continua la presión parcial de He. En este modo una alarma sonora es activada en caso de que la presión parcial de He supere un valor umbral simulando el funcionamiento de un detector de pérdidas convencional.

El RGA es una herramienta de gran importancia en la operación de un MBE. Periódicamente se adquieren espectros para monitorear la atmósfera de la cámara de crecimiento. Esto es de utilidad por ejemplo durante la puesta en marcha el equipo

porque la intensidad del pico correspondiente a moléculas de agua con una masa de 18 u indica si el horneado que se realiza del equipo es suficiente. Un aumento en el pico de moléculas de  $\text{O}_2^+$  en 32 u indica una posible pérdida en el equipo. Un pico en 14 u correspondiente a  $\text{N}^+$  indica una pérdida en el *shroud* de nitrógeno líquido. Por último, un aumento de intensidad de  $\text{AsO}^+$ , con una masa de 91 u, indica que el horneado del equipo se puede haber realizado con una pérdida.

Por todo lo dicho anteriormente es importante tomar espectros periódicamente para conocer el estado normal del equipo y poder reaccionar de manera adecuada en caso de que alguna de las situaciones descritas se presente. La figura 2.3 muestra un espectro típico de RGA en nuestro MBE. La presencia de masas de 37.5 u es normal y corresponde en realidad a átomos de As doblemente ionizados. La presencia de CO y  $\text{CO}_2$  es normal y su relación de intensidades debería mantenerse aproximadamente constante. Los picos inesperados en masas correspondientes a 1 u, 16 u y 19 u son artefactos creados en el propio analizador como se explica en la publicación de Neave and Joyce [20].

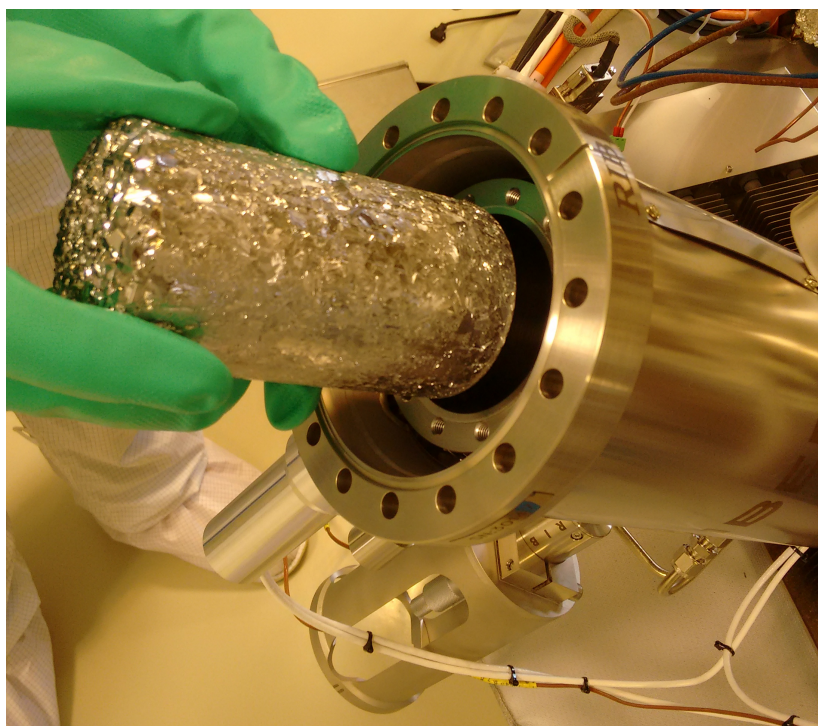


**Figura 2.3:** Espectro típico de RGA en nuestro MBE.

### 2.2.3. Celdas materiales

Las celdas o fuentes de materiales son los componentes del equipo donde se colocan los materiales puros que luego son evaporados y depositados sobre la muestra. Nuestro equipo tiene bridas para colocar hasta diez celdas. En este momento nuestro MBE cuenta con ocho celdas: dos celdas de Ga y una celda de Al, In, As, Si y Be. No todas las celdas materiales son iguales.

La celda más grande y compleja es la de As. Esta celda puede contener hasta un lingote de 2.5 kg de As (figura 2.4). Esta celda posee un *shutter* en el interior del equipo pero también una válvula de aguja accionada a través de un motor que permite controlar de manera precisa el pasaje de las moléculas de As gaseoso. El As no se encuentra en estado líquido, a diferencia de los otros materiales, sino que se sublima. Para ello el reservorio de la celda se mantiene a una temperatura de entre 350 °C y 400 °C. Por razones de seguridad del operario la parte exterior de la celda es enfriada por circulación de agua. Esta celda posee en su interior un elemento adicional llamado *cracker*. Cuando se sublima el As se generan mayoritariamente moléculas de  $As_4$ . La función del *cracker* es romper térmicamente estas moléculas en dos moléculas de  $As_2$ . Si bien este componente fue probado durante la operación del equipo, no fue utilizado en el crecimiento de muestras para este trabajo.



**Figura 2.4:** Celda de As siendo cargada con un lingote de As puro de 2.5 kg

Las celdas del resto de los materiales son similares, pero con algunas diferencias. Todas tienen un crisol cónico cerámico de nitruro de boro pirolítico (PBN) en el cual se colocan los materiales puros que se mantienen en estado líquido. Estos crisoles pueden ser calentados a través de un calefactor y su temperatura se mide con una termocupla. El control de temperatura se realiza con controladores PID.

Las celdas de Al, Ga e In son de 60 cm<sup>3</sup> de capacidad (figura 2.5). La diferencia entre ellas radica en que el Ga y el In tienden a formar gotas en la parte superior del crisol que pueden crear inestabilidades. Para evitar esto, las celdas de Ga e In tienen doble calefactor y termocupla. Esto se utiliza para generar un gradiente de

aproximadamente 75 °C entre la punta y la base del crisol. Al mantener la punta de la celda a una temperatura mayor se evita la formación de estas gotas.



**Figura 2.5:** Carga de la celda de aluminio. Cada cilindro pesa 15 g.

Una particularidad de las celdas de Ga y Al es que estos materiales mojan el PBN. Lo que esto significa es que el material líquido sube por capilaridad por la pared interior del crisol cubriéndolo por completo. Si el material se solidifica, la compresión generada sobre el PBN puede dar lugar a fracturas. Por lo tanto, las celdas de Al y Ga deben estar encendidas continuamente. En caso de que se apaguen estas celdas, es necesario reemplazar el crisol. La figura 2.6 muestra un ejemplo de una fisura generada por el enfriamiento brusco de la celda de Al.

Las celdas de Si y Be son similares a las descritas anteriormente pero de menor tamaño. Debido a que estos materiales se utilizan como dopantes, no se necesita una gran capacidad de carga. Unos pocos gramos de material sirven para un gran número de muestras.

La tabla 2.1 resume las capacidades soportadas y la pureza requerida por las celdas de los distintos materiales disponibles en nuestro MBE.



**Figura 2.6:** Ejemplo de un crisol de Al fisurado debido al enfriamiento brusco de la celda por una falla eléctrica en una fuente de alimentación.

**Tabla 2.1:** Especificaciones de capacidades y purezas de materiales de las celdas de nuestro sistema MBE.

Material	Pureza	Modelo Celda	Capacidad
Ga	7N	ABN 60 DF	50 g mínimo 120 g máximo
Al	6N5	ABN 60	15 g mínimo 45 g máximo
In	7N	ABN 60 DF	30 g mínimo 90 g máximo
Be	4N5	ABN 135	1 g mínimo 3 g máximo
Si	$>3000 \Omega \text{ cm}$	ABN 135	1 g mínimo 3 g máximo
As	7N5	VAC 500	Pellets: 1500 g Lingote: 2500 g

Durante los períodos del día en los cuales el equipo no está creciendo las celdas se mantienen a una temperatura base por debajo de la temperatura utilizada durante el crecimiento, pero no se enfrían por completo. Estas condiciones de reposo están resumidas en las tablas [2.2](#) y [2.3](#).

**Tabla 2.2:** Condiciones de reposo para las celdas de Ga, Al, In, Be y Si

Celda	Temperatura base	Temperatura Punta
Ga	600 °C	675 °C
Al	750 °C	-
In	450 °C	490 °C
Be	600 °C	-
Si	200 °C	-

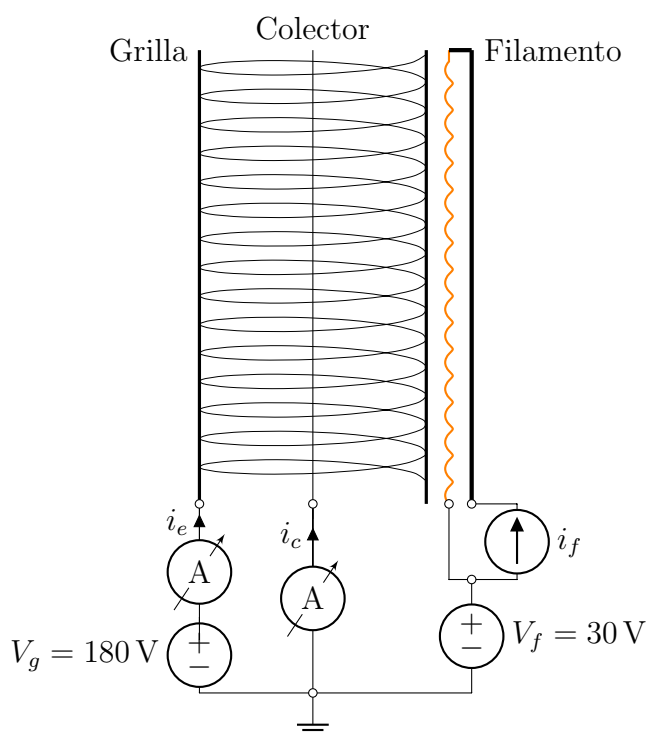
**Tabla 2.3:** Condiciones de reposo para la celda de As.

Celda	Temperatura cracker	Temperatura reservorio	Válvula
As	600 °C	150 °C	Cerrada

### 2.2.4. Monitor de flujo

El monitor de flujo es básicamente un manómetro de ionización que puede introducirse dentro de la cámara de crecimiento antes de crecer una muestra. La figura 2.7 muestra una representación esquemática de un manómetro de ionización, también llamado Bayard-Alpert en honor a sus inventores. Este manómetro funciona en base a la ionización del gas dentro de un dado volumen, luego colecta estos iones en un filamento y mide la corriente resultante para determinar el número de moléculas presentes e indicar la presión. La ionización se produce a través del bombardeo con un flujo constante de electrones producidos por un filamento caliente. La corriente de emisión  $i_e$  del filamento es controlada por la electrónica del manómetro y en general puede ser seleccionada para cambiar la sensibilidad del manómetro. Los electrones emitidos por el filamento son acelerados hacia una grilla cilíndrica por una diferencia de potencial de aproximadamente 150 V. En su trayectoria estos electrones ionizan las moléculas o átomos presentes en el volumen encerrado por la grilla. Estos iones positivos son colectados por un filamento colector que se encuentra en el centro de la grilla a un potencial muy cercano a tierra. La corriente  $i_c$  colecta en este filamento es medida por un electrómetro. El valor de corriente de iones es proporcional a la densidad de átomos o moléculas presentes. Esta relación lineal hace que este manómetro sea considerado como uno de los más precisos indicadores continuos por debajo de  $1 \times 10^{-3}$  Torr.





**Figura 2.7:** Esquema de un manómetro tipo Bayard-Alpert

En nuestro caso, antes de crecer una muestra se coloca un manómetro tipo Bayard-Alpert justo por debajo de la posición de la muestra. El movimiento del monitor de flujos está motorizado y puede controlarse a través de la computadora central del equipo. La función de este manómetro es la de medir las presiones de haz equivalente (BEP por sus siglas en inglés) de cada uno de los metales del grupo III a utilizar. Las BEP son proporcionales a los flujos atómicos de dichos materiales. El monitor de flujo no se utiliza para medir la BEP de As durante la operación normal del equipo para alargar su vida útil dado que el As es muy corrosivo. La medición de As se realizó una vez antes del primer crecimiento del equipo, registrando la presión del manómetro principal del equipo. En los crecimientos posteriores se utiliza como indicador la presión medida por el manómetro principal del equipo.

### 2.2.5. Sistema de transferencia de muestras

Los sustratos son introducidos al equipo a través de la cámara de carga. Para ello se colocan primero los sustratos en los portamuestras que llamamos *platens*. Estos son anillos de molibdeno que tienen un asiento donde descansa el sustrato. Estos *platens* se colocan en un *cassette* que es una pieza que puede almacenar hasta seis *platens*. Una vez cargados los sustratos, cuando la presión de la cámara de carga se encuentra en la parte baja del rango de  $1 \times 10^{-8}$  Torr se puede abrir la válvula que la comunica con la cámara de *buffer*. Con la ayuda de un elevador motorizado el *cassette* es llevado hacia la cámara de *buffer*. Estos sustratos pueden ser almacenados en la cámara de *buffer* en condiciones



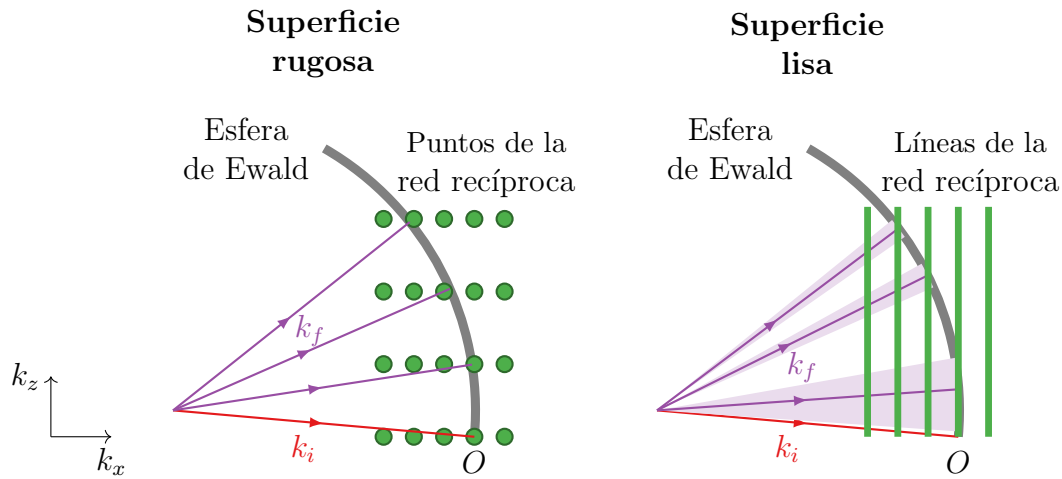
de UHV hasta ser utilizados. Desde el *cassette* los *platens* son trasladados hacia el horno de desgase y la cámara principal con un brazo de transferencia magnético que se opera manualmente. Este brazo contiene en la punta una pieza que llamamos tenedor y sirve para levantar y trasladar los *platens*. Dentro de la cámara de crecimiento los *platens* se colocan en la pieza central que llamamos manipulador, donde quedan colgados de la parte superior de la cámara a través de 4 puntos de apoyo. El manipulador rota durante el crecimiento de la muestra y contiene además un horno que permite calentar el sustrato durante el crecimiento y una termocupla que mide la temperatura. Debido a que la termocupla no está en contacto directo con el sustrato esta medición de temperatura no es demasiado precisa.

### 2.2.6. RHEED

Una de las herramientas características del crecimiento por MBE es la utilización *in situ* de un sistema de difracción de electrones rasantes de alta energía. El sistema de RHEED consiste en un cañón de electrones cuyo haz apunta hacia la muestra y luego de ser reflejado incide sobre una pantalla de fósforo en la cual puede observarse el patrón de difracción.

En la técnica de RHEED la difracción es producida por la interacción del haz de electrones con el arreglo periódico de átomos que forma la superficie de la muestra. Por tal motivo la forma del patrón de difracción nos brinda información sobre la estructura de la superficie. La condición para que se produzca interferencia constructiva está dada por la ecuación de Laue, que exige que el vector de onda de los haces incidente y reflejado deben diferir en un vector de la red recíproca. En incidencia rasante ( $0.5^\circ$  -  $2^\circ$ ) y con superficies atómicamente lisas, los electrones solo pueden emerger del cristal cuando son difractados por planos que están a profundidades de unas pocas monocapas. En este caso, el haz de electrones es difractado por una red bidimensional, cuya red recíproca consiste de líneas paralelas. Por otro lado, en el caso de superficies atómicamente rugosas, los electrones emergen incluso de planos más profundos. En este caso los electrones son difractados por una red tridimensional, cuya red recíproca consiste de puntos.

Para un dado vector de onda incidente, la condición de Laue implica que los vectores de onda de los haces difractados están determinados por la intersección de las líneas o puntos de la red recíproca con la esfera de Ewald que tiene un radio igual al momento de los electrones. La difracción de electrones por cristales reales tiene dos características importantes que la diferencian por ejemplo de la difracción de rayos X. Por un lado, el radio de la esfera de Ewald es mucho mayor que la distancia entre puntos o líneas de la red recíproca. Por otro lado, la superficie de la esfera de Ewald tiene un espesor finito, debido a la distribución de energías (y por lo tanto de momentos) de los electrones. Más



**Figura 2.8:** Representación geométrica de la difracción de electrones de alta energía en incidencia rasante en el espacio recíproco. **Izquierda:** caso de una superficie atómicamente rugosa en el cual la difracción ocurre para aquellos vectores de onda correspondientes a la intersección de los puntos de la red recíproca con la esfera de Ewald. **Derecha:** caso de una superficie atómicamente lisa en el cual se produce difracción en un rango de vectores de onda para cada línea de la red recíproca que atraviesa la esfera de Ewald.

aún, los defectos en la red y las imperfecciones en la superficie ensanchan los puntos y líneas de la red recíproca, que pueden ser representados por círculos y cilindros de diámetro finito, respectivamente. Como consecuencia, el patrón de difracción en la pantalla va a consistir de puntos o líneas dependiendo de si la superficie es rugosa o lisa respectivamente. Por lo tanto, la ocurrencia de segmentos de línea en el patrón de difracción de RHEED, en lugar de puntos, es clara evidencia de que la superficie es atómicamente lisa. Esto puede verse claramente al comienzo de un crecimiento debido a que la superficie de un sustrato nuevo tiene una rugosidad característica. Al comenzar el crecimiento puede verse una clara transición de puntos a segmentos de línea en el patrón de RHEED indicando que la superficie de la muestra se va suavizando y alisando. Esta es una de las razones por la cual se crece siempre una capa de *buffer* entre el sustrato y la muestra.

Además de indicar la calidad de la superficie de la muestra durante el crecimiento, el patrón de RHEED es de gran utilidad para determinar la temperatura de desoxidación de los sustratos. Los sustratos que se utilizan en el crecimiento por MBE vienen listos para ser introducidos en el equipo sin necesidad de una limpieza previa. La superficie de estos sustratos tiene una fina capa de óxido que debe ser removida antes del crecimiento. Este proceso se realiza térmicamente en la cámara de crecimiento. En el caso de sustratos de GaAs, al alcanzar una temperatura de aproximadamente 582 °C [21] el óxido es removido de la superficie. El cambio en la morfología de la superficie produce un cambio en el patrón de RHEED que pasa de tener unos pocos puntos a un mayor número de puntos y con mayor intensidad indicando que este proceso tuvo lugar.

## 2.3. Instalación

La instalación del MBE en la sala limpia del Centro Atómico Bariloche fue un proceso complejo que finalizó a mediados de 2017 siendo una parte considerable de este trabajo de tesis. El proceso de instalación requirió realizar modificaciones en la sala donde fue instalado. Debido al elevado consumo eléctrico del equipo (hasta 18 kVA) se instaló un tablero eléctrico independiente al resto de la sala. Además el equipo necesita varios servicios para su correcto funcionamiento: nitrógeno seco gaseoso comprimido, nitrógeno líquido (con un consumo elevado de  $30 \text{ L h}^{-1}$ ), circuito de agua. El nitrógeno gaseoso se utiliza para accionar válvulas neumáticas y para ventear la cámara de carga. El agua se utiliza para la refrigeración de la celda de arsénico y de las bombas iónicas. Por último, el nitrógeno líquido se utiliza en el sistema de vacío como ya fue descripto previamente. Para tener la provisión de nitrógeno necesaria fue indispensable instalar una conexión directa hacia la planta licuefactora de nitrógeno ubicada en el edificio vecino del Laboratorio de Bajas Temperaturas (figura 2.9). Esta conexión está hecha con mangueras de triple pared de acero inoxidable. Una estación de bombeo con una bomba mecánica y una pequeña bomba difusora mantienen el vacío entre las paredes de estas mangueras. Estas conexiones van hacia el primer piso de la sala limpia donde se encuentra instalado el separador de fases de nitrógeno.



**Figura 2.9:** Izquierda: Instalación de la conexión para la provisión de nitrógeno líquido desde el Laboratorio de Bajas Temperaturas. Derecha: Separador de fases de nitrógeno líquido instalado en el primer piso de la sala limpia del Centro Atómico Bariloche. La estación de bombeo que puede verse en la foto de la derecha es la que mantiene el vacío entre las paredes de todas las mangueras del sistema de nitrógeno líquido.

La instalación del equipo fue realizada con la asistencia de un técnico de la empresa Riber que realizó una estadía de dos semanas en el Centro Atómico Bariloche. Durante la instalación del equipo surgieron inconvenientes con algunos componentes defectuosos o que sufrieron daños durante el transporte. El primero de estos inconvenientes estuvo relacionado con una falla en la válvula exclusiva que comunica la cámara de *buffer* con la cámara de crecimiento. Una falla en el mecanismo de cierre de la válvula impedía su correcto funcionamiento. Luego de desarmar la válvula pudimos arreglarla, dejándola operativa nuevamente. La pieza central de la válvula, que realiza el cierre de vacío, sufrió un daño permanente (figura 2.10) que comprometía su funcionamiento a largo plazo y decidimos que lo mejor era reemplazarla por una nueva. Esto generó un retraso de seis meses en la finalización de la instalación.

El segundo inconveniente surgió una vez instalado el equipo y estuvo relacionado con el calefactor del *cracker* de la celda de arsénico (figura 2.10). Durante las primeras pruebas del equipo, antes de cargar los primeros materiales, este calefactor se cortocircuitó, impidiendo su funcionamiento. Este problema se vio reflejado en un segundo retraso en espera del componente de repuesto. Cuando el nuevo *cracker* llegó a Bariloche realizamos la reparación. El nuevo *cracker* no pudo ser instalado correctamente sufriendo daños durante su instalación, pero utilizando piezas del nuevo *cracker* pudimos reparar el calefactor del *cracker* original y así terminar la instalación del equipo.



**Figura 2.10:** Izquierda: daños sufridos por la válvula exclusiva que separa las cámaras de crecimiento y *buffer*. Derecha: interior del *cracker* de As. La pieza que sube y baja en un camino serpenteante es el calefactor de tantalio. Los separadores cerámicos que se ven en blanco se movieron de su posición, posiblemente durante el transporte del equipo, provocando un cortocircuito en el mismo.

Estos acontecimientos, junto con otros problemas menores, retrasaron significativamente la puesta en marcha del equipo. De todas maneras, resolver estos problemas nos dio una gran experiencia sobre el funcionamiento del equipo y una gran confianza a la hora de encarar problemas similares. Debido a la lejanía con la empresa proveedora del equipo, en muchas ocasiones tuvimos que hacernos cargo de reparaciones o procedimientos de mantenimiento que contribuyeron a conformar una sólida experiencia técnica respecto a la operación del equipo.

### 2.3.1. Sistema de energía de respaldo y alarma

Uno de los grandes desafíos técnicos de la operación de un MBE en Bariloche, está asociado al hecho ya mencionado de que las celdas de Al y Ga deben tener un suministro eléctrico constante, pudiendo dañarse en caso de apagarse y enfriarse. Esto significó que tuvimos que diseñar e instalar un sistema de respaldo eléctrico y alarma para los casos de corte de la red eléctrica que en Bariloche ocurren frecuentemente.

Debido a restricciones presupuestarias no nos fue posible instalar hasta el momento un sistema de respaldo eléctrico para todos los componentes del equipo. Por lo tanto, tuvimos que separar del tablero general del equipo los componentes esenciales para mantener las celdas prendidas. Estos componentes incluyen la bomba iónica de la cámara principal, la caja de electrónica principal del equipo, el manómetro principal de la cámara de crecimiento, la computadora central del equipo, las fuentes de alimentación de las celdas de Al y Ga.

El sistema de respaldo eléctrico está compuesto por una UPS de 10 kVA, un generador con motor a nafta de 7.5 kVA y un tablero de transferencia automática que enciende el generador y lo acopla a la UPS en caso de que se registre un corte de electricidad. Con el consumo normal de los componentes esenciales la carga de las baterías de la UPS tiene una autonomía de aproximadamente media hora y un tanque de nafta del generador dura aproximadamente 8 h.

Si bien el sistema de respaldo se enciende de manera automática esto puede fallar sobre todo en los meses del invierno cuando el frío dificulta el correcto encendido del generador. Por este motivo diseñamos, implementamos e instalamos un sistema de alarma en caso de cortes de suministro eléctrico. Este sistema sensa el voltaje en varios puntos de la sala y en caso de corte envía mensajes a través de la aplicación de mensajería Telegram. El programa que implementamos para este fin también controla dos cámaras de vigilancia instaladas en la sala del MBE que permiten acceder en tiempo real a imágenes del equipo. Una de estas cámaras está destinada a observar las pantallas de los manómetros para poder monitorear la presión del equipo. Este parámetro es de gran utilidad a la hora de diagnosticar problemas en el equipo y actuar en consecuencia. Si bien los valores de presión son adquiridos constantemente por la computadora central

del equipo, esta no está conectada a ninguna red (por razones de seguridad) y por lo tanto no es posible acceder a estos valores desde el exterior de la sala.

## 2.4. Operación y mantenimiento

Una vez finalizada la instalación del equipo fue necesario realizar un proceso de puesta en marcha antes de poder realizar los primeros crecimientos. Este proceso involucra una serie de pasos a seguir que garantizan el correcto funcionamiento de cada uno de los componentes del equipo y permiten alcanzar las condiciones de UHV necesarias para su operación. Primero describiremos de manera general el proceso de horneado del equipo que se debe llevar a cabo para desgasar la mayor cantidad de moléculas adsorbidas en todas las superficies internas del equipo y poder bajar de esta manera la presión base. Este proceso de horneado es utilizado cada vez que se ventea la cámara de crecimiento.

### 2.4.1. Horneado

La cámara de crecimiento soporta temperaturas de horneado de hasta por lo menos 210 °C. Mantas calefactoras desmontables son provistas por el fabricante para facilitar el proceso de horneado. Estas mantas están hechas de un material a prueba de fuego y compatible con su utilización en sala limpia. El calentamiento se produce a través de un conjunto de resistencias eléctricas que se colocan debajo de la cámara de crecimiento junto con ventiladores que fuerzan la circulación de aire caliente. Se cuenta con un controlador de temperatura con apagado de seguridad en caso de aumento excesivo de presión. Adicionalmente, algunos componentes que no son calentados eficientemente por este sistema poseen cintas calefactoras que se utilizan en conjunto con el calefactor principal. Este mismo sistema se utiliza para hornear la cámara de *buffer* y el brazo de transferencia de muestras. Una vez colocadas las cintas, estos dos componentes son cubiertos por completo con papel aluminio. La figura 2.11 muestra fotografías del equipo durante el proceso de horneado.

Debido a que algunos componentes externos del equipo no son compatibles con las temperaturas del horneado es necesario retirarlos con anterioridad. El horneado se realiza sin nitrógeno líquido en los criopaneles. Todas las válvulas exclusas que separan las cámaras deben estar cerradas durante este proceso. Tanto las bombas iónicas como la bomba criogénica se mantienen funcionando durante el horneado. La brida en la que se coloca la bomba criogénica tiene un adaptador especial que permite la circulación de agua fría para mantener la temperatura del cabezal de la bomba dentro del rango de temperaturas adecuado.

Una vez retirados los componentes que no se pueden hornear y colocado el sistema





**Figura 2.11:** Cámaras de crecimiento (izquierda) y *buffer* (derecha) preparadas para proceder con el horneado del equipo.

de calefacción se procede a calentar el equipo hasta  $200^{\circ}\text{C}$  y una vez alcanzada esta temperatura se mantiene al equipo en esta condición por al menos dos semanas.

El proceso de horneado de un equipo nuevo y de un equipo que ya fue utilizado para crecimiento de muestras basadas en arsénico es muy similar. La única precaución que hay que tener es la de subir la temperatura lentamente, alcanzando temperaturas intermedias para evitar que la presión suba demasiado. Esto puede alargar el procedimiento de horneado.

### 2.4.2. Puesta en marcha

El proceso de puesta en marcha del equipo llevó aproximadamente seis semanas desde la finalización de la instalación general. El procedimiento a seguir consta de una serie de pasos que describiremos a continuación:

- Horneado con celdas vacías (2 semanas): Se sigue el procedimiento descrito en el apartado 2.4.1. Todos los *shutters* se mantienen cerrados. El monitor de flujos se mantiene retraído. Todas las celdas vacías se mantienen a  $300^{\circ}\text{C}$ , al igual que el reservorio y el *cracker* de la celda de arsénico. Se mantiene el equipo por 14 días a una temperatura de al menos  $200^{\circ}\text{C}$ .
- Desgase de las celdas vacías (1 semana): Se procede a desgasar individualmente cada una de las celdas del equipo. Manteniendo los *shutters* cerrados se suben

primero todas las celdas a una temperatura de 600 °C. Luego se suben las celdas de a pares hasta su temperatura de desgase presentadas en la tabla 2.4. Cada par de celdas se mantiene a esta temperatura por dos días. Si la presión en el manómetro principal del equipo sube por encima de  $1 \times 10^{-8}$  Torr se puede soplar nitrógeno gaseoso a través del *shroud* para disminuir un poco la temperatura. Luego de desgasar todas las celdas, se baja la temperatura de todas ellas a 600 °C. El horno del manipulador se desgasa circulando por el calefactor una corriente de 14 A por un día, sin *platen* y sin rotación. Por último se apagan todas las celdas y el manipulador dejando que el equipo llegue a temperatura ambiente.

**Tabla 2.4:** Temperaturas de desgase de las celdas vacías.

Celda	Componente	Temperatura
Ga e In	Filamento base	1300 °C
	Filamento punta	1300 °C
Al, Si y Be	Filamento base	1300 °C
As	<i>Cracker</i>	1250 °C
	Reservorio	500 °C

- Carga de las celdas (1 día): Se ventea la cámara principal del equipo y se cargan los materiales puros en las celdas correspondientes. El venteo se realiza introduciendo nitrógeno seco en el equipo. Los crisoles de nitruro de boro son frágiles con lo cual la carga de los materiales sólidos debe hacerse con mucho cuidado. Este proceso debe realizarse lo más rápido posible para evitar mantener el equipo abierto demasiado tiempo.
- Segundo horneado con celdas cargadas (2 semanas): Se repite el procedimiento general de horneado del equipo. En esta oportunidad se mantienen las celdas de Ga, Al, In y Si a 300 °C mientras que la de Be se mantiene a 200 °C. El cracker de la celda de As se mantiene a 300 °C, el reservorio no se calienta y la válvula se mantiene abierta. El manipulador se sube a 300 °C. Se mantiene esta configuración durante 14 días, activando las bombas de sublimación de titanio cada 9 h.
- Desgase de las celdas cargadas (1 semana): Hay que esperar 10 h luego de terminado el horneado. Todas los *shutters* se mantienen cerrados. Todas las celdas y el manipulador son primero llevados a su temperatura de reposo. Este procedimiento se realiza sin nitrógeno líquido en el criopanel si la presión puede mantenerse por debajo de  $2 \times 10^{-6}$  Torr. Se calientan las celdas de a pares hasta



una temperatura del orden de 20 °C a 30 °C por encima de la temperatura típica de evaporación. La subida de temperatura debe ser lenta para evitar que la presión suba demasiado. Se utiliza el RGA para monitorear la presencia de agua, monóxido y dióxido de carbono.

## 2.5. Crecimiento de una muestra

A la hora de crecer una muestra es necesario realizar un procedimiento que involucra varios pasos consecutivos.

- Ingreso de sustratos limpios al equipo: Para ingresar sustratos limpios al equipo es necesario bajar el *cassette* de la cámara de *buffer* a la cámara de carga y ventear la cámara de carga. Una vez abierta se pueden introducir uno o más sustratos para crecer. Los sustratos que utilizamos vienen de fábrica listos para ser introducidos y no es necesario limpiarlos. Una vez introducidos los sustratos, se bombea la cámara de carga hasta llegar a una presión en el rango bajo de  $1 \times 10^{-8}$  Torr. Un horneado del *cassette* y los sustratos a 150 °C puede ser realizado. Este proceso toma entre 30 minutos y una hora.
- Horneado de degase: para sustratos de GaAs se procede a un horneado de degase en la cámara de *buffer* a 350 °C por una hora.
- Degase de las celdas a utilizar: en paralelo con el degase final del sustrato se procede a degasar cada una de las celdas a utilizar por 20 minutos a una temperatura de 20 °C mayor a la temperatura estimada para el crecimiento. Pasados estos 20 minutos se baja la temperatura de las celdas a la temperatura de crecimiento con una rampa de 10 minutos.
- Transferencia de la muestra a la cámara de crecimiento: Una vez finalizado el horneado del sustrato y cuando su temperatura está por debajo de 100 °C se puede transferir a la cámara de crecimiento utilizando el brazo de transferencia.
- Medición de flujos de los materiales del grupo III: se introduce el monitor de flujos en la cámara y se procede a medir las BEP de los metales del grupo III a utilizar. En este paso se ajustan los flujos a los valores deseados para el crecimiento variando ligeramente la temperatura de las celdas. Este paso toma entre 30 y 40 minutos.
- Subida de temperatura del sustrato: primero se sube la temperatura del sustrato hasta 400 °C. En este punto es necesario abrir el flujo de arsénico para mantener la estequiometría del sustrato. En caso contrario se desprendería arsénico de

la muestra enriqueciendo la superficie en galio. Una vez alcanzada la presión deseada de arsénico que se mide con el manómetro principal del equipo se continúa calentando el sustrato hasta una temperatura 20 °C mayor que la temperatura de desoxidación que es determinada a través del patrón de RHEED. Se mantiene el sustrato por 20 minutos a esta temperatura de desgase final y luego se baja a la temperatura de crecimiento que usualmente es la temperatura de desoxidación.

- Crecimiento: finalmente se procede con el crecimiento de la muestra. Esto se hace a través de una receta previamente programada que determina los tiempos de apertura y cierre de los *shutters* de las celdas y puede variar las temperaturas de las celdas en caso de ser necesario.
- Bajada de temperatura: luego de finalizado el crecimiento, se bajan las temperaturas de todas las celdas a sus valores de reposo. Se baja la temperatura de la muestra a 400 °C y se cierra la válvula de arsénico. Finalmente se baja la temperatura del sustrato que cuando está por debajo de 100 °C puede ser transferido a la cámara de *buffer*.

El proceso total de crecimiento de una muestra puede tomar entre 4 y 8 horas. El tiempo total está determinado finalmente por el espesor total de la muestra a crecer. La velocidad de crecimiento típica es del orden de  $1 \mu\text{m h}^{-1}$ . La figura 2.12 muestra una fotografía de la primera muestra crecida por MBE en Bariloche.



**Figura 2.12:** Foto de la primera muestra crecida en el MBE del Centro Atómico Bariloche

# Capítulo 3

## Postfabricación y dispositivos

En este capítulo describiremos los procesos de postfabricación necesarios para obtener un dispositivo funcional a partir de una muestra crecida por MBE. Estos procesos en general dependen fuertemente de los materiales utilizados y, por lo tanto, fue necesario implementarlos para el caso particular de semiconductores III-V.

A partir de la puesta en marcha del MBE nos hemos involucrado en varios proyectos, entre los cuales podemos mencionar la fabricación de sistemas microelectromecánicos (MEMS, por sus siglas en inglés), el crecimiento de gases bidimensionales de electrones para metrología y el desarrollo de espejos dieléctricos y cavidades ópticas, entre otros. Si bien el diseño y la caracterización de algunos de estos dispositivos escapan al objetivo de esta tesis, mostraremos algunos ejemplos tanto desde el punto de vista de la fabricación como del crecimiento de las muestras por MBE. En el capítulo 5 trataremos en mayor detalle el caso específico del proyecto de desarrollo de láseres de cascada cuántica en el cual participamos desde el punto de vista de crecimiento y fabricación. Este proyecto tiene un mayor grado de avance y una mayor relevancia para el desarrollo de este trabajo de tesis que los ejemplos de dispositivos mencionados en este capítulo.

Los procesos utilizados en la microfabricación de dispositivos sirven diversos propósitos como por ejemplo definir una estructura geométrica lateral o fabricar contactos eléctricos en capas interiores de la muestra. A continuación vamos a describir los procesos de microfabricación disponibles en nuestra sala limpia

### 3.1. Procesos de microfabricación

A lo largo de este trabajo hemos utilizado un gran número de procesos de microfabricación. La aplicación de algunos de ellos es prácticamente independiente del tipo de muestra a utilizar, pero en otros casos fue necesario desarrollar el proceso específico para los materiales semiconductores III-V.

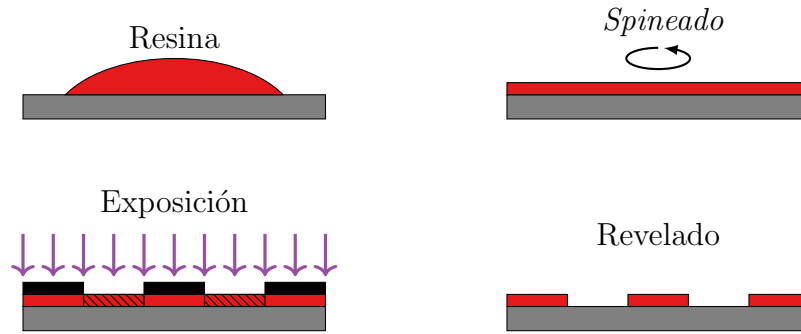
- **Clivado o corte:** Este es quizás el más simple de todos los procesos de post-

fabricación y consiste en cortar la muestra que sale del MBE en muestras más pequeñas, generalmente de tamaños del orden de  $1\text{ cm}^2$ . Tenemos disponibles dos opciones para realizar este proceso. Una opción es clivar la muestra mecánicamente. Debido que las muestras son monocristalinas es posible realizar un corte a lo largo de las direcciones del cristal. Para ello se realiza una marca o indentación con una punta de diamante en la parte posterior del sustrato y luego se procede a presionar la muestra mecánicamente desde arriba produciéndose un corte a lo largo de toda la muestra. Para realizar este proceso de manera controlada diseñamos una pinza plástica impresa en 3D con una punta que permite aplicar presión de manera controlada. Clivando con esta pinza se logra obtener bordes muy rectos y que los lados que quedan al descubierto sean muy planos. Esto es importante por ejemplo para las muestras de calibración de espesores que se observan de costado en el SEM. El GaAs que utilizamos como sustrato es muy frágil, con lo cual el proceso de clivado puede realizarse fácilmente sin necesidad de aplicar una gran presión.

La segunda opción es hacer uso de una sierra circular de alta velocidad programable. Esta sierra permite hacer una serie de cortes de buena calidad pudiendo cortar una muestra completa en piezas más pequeñas con precisión y muy rápidamente. Para asegurar la trazabilidad de cada pedazo de muestra obtenida desarrollamos un protocolo de rotulado y almacenamiento de cada uno de los pedazos que resultan del corte. De esta manera podemos asegurar a qué muestra y de qué región de la misma pertenece cada uno de los pedazos resultantes del corte.

- **Litografía óptica:** Esta técnica permite transferir patrones planos de formas geométricas arbitrarias sobre la superficie de una muestra a partir de una máscara. Es una de las técnicas de microfabricación por excelencia. El proceso se inicia depositando una resina fotosensible sobre la superficie de la muestra. Luego se realiza un proceso de *spineado* en el cual se hace girar la muestra con la resina a altas velocidades angulares para formar una película de resina homogénea y del espesor adecuado. Posteriormente se coloca sobre la muestra una máscara con el diseño deseado y se expone la superficie no cubierta a luz ultravioleta. La interacción con la luz UV genera un cambio químico en la resina expuesta. Finalmente un proceso de revelado permite descubrir de resina las partes expuestas en el caso de resinas positivas o la parte no expuesta en resinas negativas. Con la alineadora de máscara y resinas con las que contamos es posible definir estructuras con dimensiones características mínimas del orden de  $\approx 3\text{ }\mu\text{m}$ . Para poder realizar el proceso de litografía óptica es necesario producir las máscaras con el patrón que luego es transferido a la resina. En nuestro laboratorio contamos con un equipo de litografía directa para la fabricación de máscaras desarrollado por Lucas

Neñer, como parte de su trabajo de doctorado en nuestro grupo [22]. Este equipo usa un láser enfocado en un punto muy pequeño para escribir sobre una resina fotosensible. Con este equipo se pueden escribir estructuras con dimensiones características mínimas del orden de  $5\text{ }\mu\text{m}$ .



**Figura 3.1:** Proceso de litografía óptica

Una vez que el patrón geométrico está definido sobre la superficie esto puede ser utilizado para depositar materiales o realizar comidos en las zonas expuestas de la superficie de la muestra.

- **Comido húmedo:** Este proceso consiste en sumergir la muestra en una solución que tenga la propiedad de atacar químicamente el material o materiales que componen la muestra. De esta manera se produce un comido que en conjunto con la técnica de litografía explicada anteriormente puede ser utilizada para definir estructuras laterales. La solución a utilizar depende del material de la muestra que se desea comer. En particular es interesante contar con soluciones que tengan la propiedad de hacer un comido selectivo. Para explicar esto pensemos en nuestras muestras basadas en el sistema material  $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Contar con una solución cuya velocidad de comido dependa fuertemente de la composición  $x$  puede ser muy útil para poder definir durante el diseño de la muestra capas que sirvan para detener el comido. En este trabajo realizamos pruebas de comido húmedo con una serie de soluciones basadas en distintos compuestos. A continuación presentamos algunos de los resultados obtenidos:

- **Ácido ortofosfórico:** Solución:  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}=1:3:80$ . Comido no selectivo [23, 24]. Velocidad de comido aproximada:  $25\text{ nm min}^{-1}$ .
- **Ácido cítrico:** Solución: ácido cítrico: $\text{H}_2\text{O}_2=1:1$  diluido en  $\text{H}_2\text{O}$  1:10 en volumen. Ataca selectivamente composiciones bajas de Al [25]. Velocidad de comido aproximada para GaAs:  $3\text{ nm s}^{-1}$ .
- **Ácido fluorhídrico:** Solución:  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:10$ . Ataca selectivamente composiciones altas de Al [26]. Velocidad de comido de AlAs alta, removiendo capas de  $1\text{ }\mu\text{m}$  en unos pocos segundos.

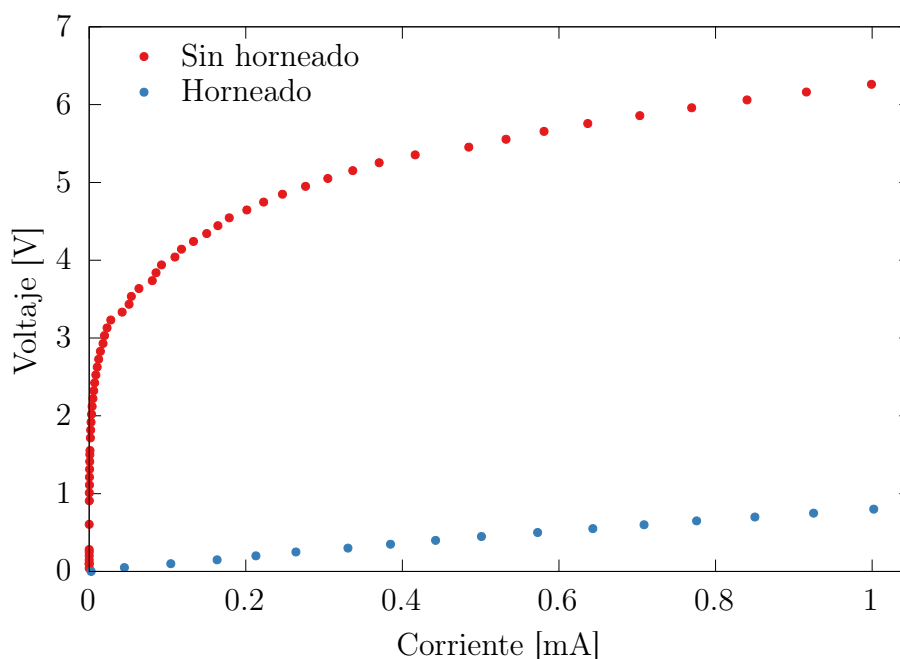
- **Contactos óhmicos:** Uno de los desafíos desde el punto de vista del desarrollo de dispositivos basados en semiconductores III-V es la fabricación de contactos eléctricos. En muchos dispositivos es necesario contactar eléctricamente una o más capas de la estructura crecida por MBE. La dificultad para hacer contactos eléctricos en muestras basadas en el sistema material  $\text{GaAsAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  proviene del hecho de que al poner en contacto directo el material semiconductor con un metal se forma una barrera Schottky en la interfase [8]. La barrera Schottky actúa como barrera de potencial para el pasaje de electrones a través del contacto. Esto da como resultado una resistencia alta en los contactos y una curva I-V característica que no es lineal. El fenómeno de la formación de la barrera está relacionado con la discusión de la alineación de bandas electrónicas presentada en la sección 1.3.2, pero en este caso entre un metal y un semiconductor. Una descripción detallada de este fenómeno está fuera del alcance de este trabajo. Muchas estrategias han sido presentadas en la literatura para resolver este problema [27–31]. En este trabajo utilizamos el proceso de fabricación de contactos óhmicos basados en el depósito sucesivo de capas de Ni, AuGe en una composición 88-12 (porcentaje en peso) y Au. Luego de depositados los metales se realiza un proceso de horneado que genera la difusión de los metales hacia el interior del material semiconductor. La aleación de AuGe en esa composición tiene un eutéctico con una temperatura de fusión de aproximadamente 370 °C. El proceso utilizado fue adaptado a partir del propuesto en la tesis doctoral de Altimiras [24]. El proceso consiste de los siguientes pasos:

1. Litografía para definir la forma geométrica de los contactos.
2. Limpieza de la región descubierta por la litografía en una solución 1:10 de HCl en agua por 30 s.
3. Depósito de metales por evaporación térmica: capas sucesivas de Ni (4 nm), AuGe 88:12 porcentaje en peso (270 nm). Opcionalmente se puede depositar encima una capa de Ni de 25 nm y finalmente una capa de Au de (100 nm). Esta última capa de Au sirve para mejorar la adherencia de los cables posteriormente colocados en la muestra.
4. *Lift off*: Se remueve la resina con acetona dejando el metal sólo en las zonas descubiertas definidas por la litografía.
5. Horneado: se somete a la muestra con los contactos a una serie de rampas de temperatura que tiene como objetivo fundir la capa de AuGe depositada y permitir su difusión. El horneado se realiza bajo un flujo de *forming gas* que consiste de una mezcla de hidrógeno y nitrógeno. El protocolo de calentamiento utilizado se presenta en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1:** Protocolo de horneado de contactos óhmicos

Tiempo subida [s]	<i>Plateau</i> [s]	Temperatura [°C]
5	40	120
10	120	370
15	50	450

Un horno de lámparas halógenas fue desarrollado en el laboratorio como parte de este trabajo para la realización de contactos óhmicos. Al comenzar este trabajo sólo se contaba con la parte estructural del horno. Por lo tanto fue necesario diseñar e implementar el sistema de manejo de gases y la electrónica de sensado y control de temperatura. La figura 3.2 muestra las curvas I-V obtenidas para contactos óhmicos fabricados sobre una muestra de GaAs. No sólo se obtiene una disminución de la resistencia diferencial si no que la curva pasa a ser lineal luego del proceso de horneado.

**Figura 3.2:** Curva I-V medida para contactos óhmicos sobre una muestra de GaAs antes y después del proceso de horneado.

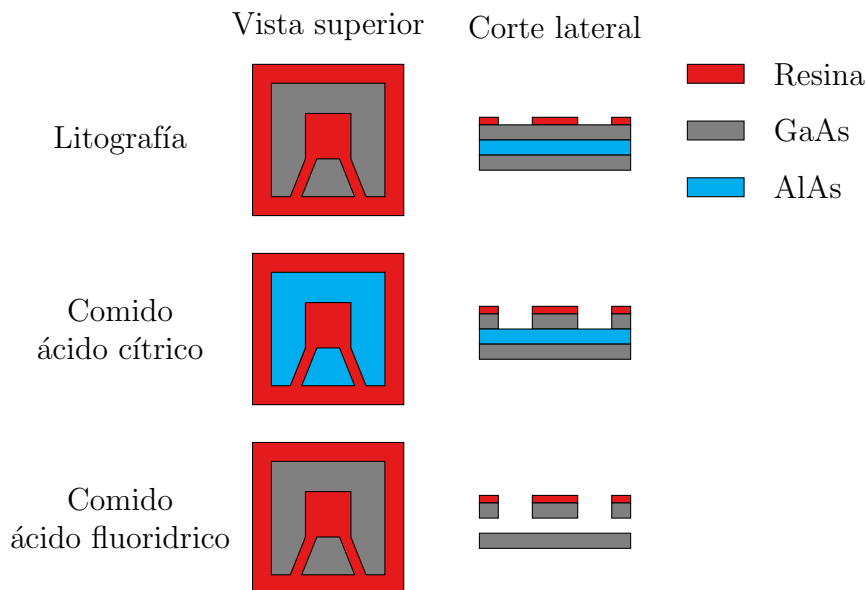
## 3.2. Ejemplos de dispositivos

En esta sección describiremos de manera breve algunos ejemplos de dispositivos en los cuales trabajamos durante el desarrollo de este trabajo de tesis. Cabe destacar que estos desarrollos no fueron el objetivo principal de este trabajo sino que estos ejemplos sirven para ilustrar algunas de las posibles aplicaciones de muestras por MBE. El

proyecto tecnológico más importante del cual formamos parte es el de desarrollo de láseres de cascada cuántica que será tratado en el capítulo 5.

### 3.2.1. MEMS

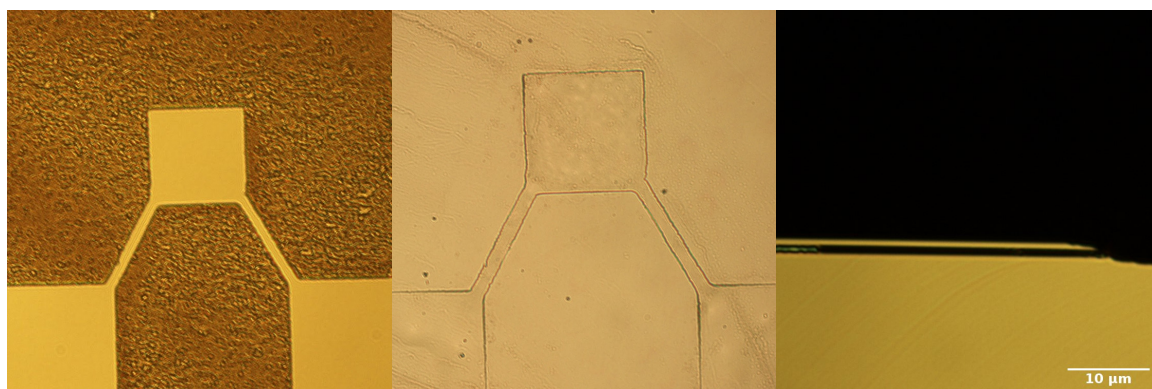
Los MEMS son dispositivos electromecánicos de dimensiones micrométricas que tienen un amplio rango de aplicación. En la actualidad se los encuentra comúnmente en dispositivos de la vida cotidiana como los teléfonos celulares y son de gran interés tanto a nivel tecnológico como en la investigación en ciencia básica. Estos dispositivos incluyen una o más partes móviles. Para lograr fabricar estructuras con partes móviles se realiza un crecimiento o depósito de una serie de capas de materiales diferentes. Algunas de estas capas, llamadas capas de sacrificio, pueden ser posteriormente removidas para *liberar* la estructura. La figura 3.3 ilustra el proceso de liberación de un oscilador mecánico haciendo uso de las técnicas de litografía y comido selectivo con una capa de sacrificio de AlAs.



**Figura 3.3:** Proceso de liberación de un oscilador mecánico haciendo uso de una capa de sacrificio de AlAs que puede ser removida con ácido fluorhídrico pero no se ve afectada por el comido de la capa superior de GaAs con ácido cítrico

Contar con la posibilidad de hacer un comido selectivo de capas crecidas por MBE con distinta composición permite la fabricación y liberación de MEMS. La fabricación de estos dispositivos es uno de los proyectos que empezamos durante este trabajo. Un aspecto interesante de este tipo de MEMS es la posibilidad de incluir dentro del oscilador estructuras como espejos dieléctricos y cavidades ópticas. Esto da lugar a la realización de experimentos en estructuras con propiedades optomecánicas complejas. La figura 3.4 muestra fotografías tomadas durante el proceso de liberación de un oscilador. Puede verse en la última fotografía que el comido de la capa de sacrificio es





**Figura 3.4:** Fotografías tomadas en un microscopio óptico del proceso de liberación de un oscilador mecánico de GaAs. **Izquierda:** Foto tomada luego del comido con ácido cítrico. El material que se ve oscuro alrededor del oscilador es la capa de sacrificio de AlAs que fue descubierta por el proceso de comido. El AlAs se oxida rápidamente adquiriendo una textura rugosa. **Centro:** Oscilador liberado luego del comido con ácido fluorhídrico. **Derecha:** Fotografía lateral de la muestra clivada posterior al comido químico. Se observa que la capa intermedia de AlAs fue removida en esta región y la capa superior de GaAs se encuentra suspendida.

efectivo, quedando suspendida la capa superior de GaAs en una región de decenas de  $\mu\text{m}$ . Este desarrollo sirvió como prueba de concepto de este método de fabricación. De todas maneras el diseño y caracterización de MEMS basados en estos materiales está fuera del alcance de este trabajo de tesis. A partir de estos resultados se decidió proponer un nuevo tema de doctorado en este tema que está siendo desarrollado en nuestro grupo por Ayelén Prado.

### 3.2.2. Gases bidimensionales de electrones

Los gases bidimensionales de electrones (2DEG, por sus siglas en inglés), son muestras en las cuales se genera un pozo de potencial en la banda de conducción en la interfase de dos materiales semiconductores. Estas estructuras contienen generalmente una capa dopada y, a diferencia de los pozos cuánticos descritos en el capítulo 1, la formación del pozo de potencial se origina en el curvado de las bandas electrónicas generado por la transferencia de carga entre ambos materiales.

Este tipo de muestras exhibe una serie de comportamientos interesantes, pudiéndose destacar el efecto Hall cuántico a bajas temperaturas [32]. Este efecto consiste en la cuantización de los valores de resistencia transversal de la muestra, observándose escalones de valor de resistencia constante en las curvas de resistencia en función del campo magnético aplicado. Debido a que los valores de resistencia de estos escalones depende solo de constantes fundamentales, este fenómeno es utilizado para definir la unidad de resistencia eléctrica del desde el año 1990 en el Sistema Internacional de Unidades [33]. Por este motivo, estas muestras son de interés para el Instituto Na-

cional de Tecnología Industrial (INTI), institución que tiene como función producir y mantener los patrones nacionales de medida. Con el objetivo de producir este tipo de muestras fuimos contactados por el Dr. Mariano Real, investigador del INTI. Para su utilización en metrología las muestras producidas deben cumplir con la característica de presentar escalones bien estables y suficientemente anchos en campo magnético para poder medirlos de manera precisa. La estructura que nos fue solicitada para esta serie de muestras fue tomada del trabajo de Pierz y Schumacher [34] y se presenta en la tabla 3.2.

**Tabla 3.2:** Estructura nominal de capas de la serie de muestras de 2DEG solicitada por el INTI.  $N_{Si}$  en la capa de dopaje indica la densidad de átomos de Si deseada.

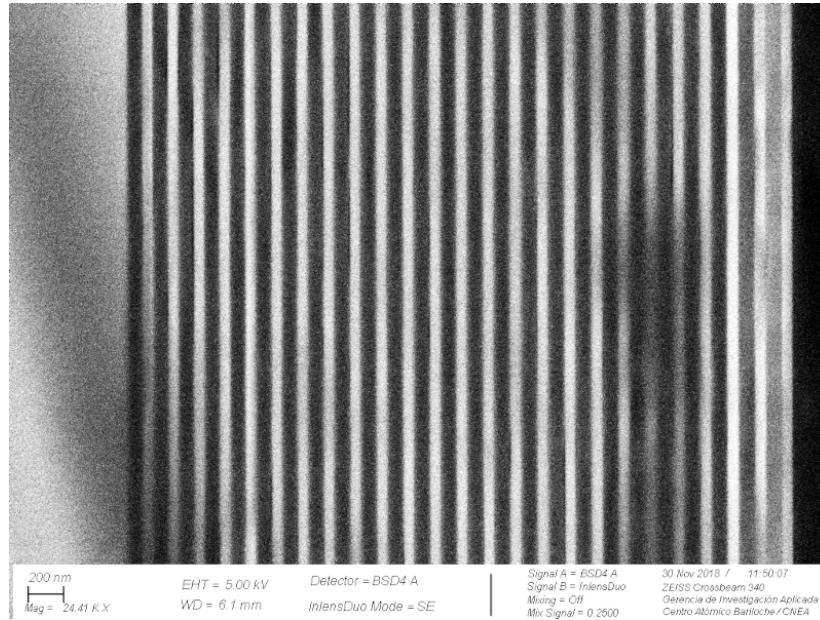
Capa	Material	Espesor
Capa de cobertura	GaAs	10 nm
Capa de dopaje	$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ tipo $n$ $N_{Si} = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	50 nm
Separador	$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$	10 nm a 30 nm
<i>Buffer 2</i>	GaAs	1 $\mu\text{m}$
Superred 20x	$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ /GaAs	2 nm/2 nm
<i>Buffer 1</i>	GaAs	0.5 $\mu\text{m}$
Sustrato	GaAs	350 $\mu\text{m}$

Una muestra de esta serie, con un separador de 20 nm, fue fabricada y enviada al INTI para su caracterización a fines de 2019. Debido a la situación de público conocimiento que nos afecta durante este año 2020 no hemos recibido una devolución de su caracterización. Este tipo de muestras requieren la incorporación de capas dopadas tipo  $n$  en su estructura. El dopaje es uno de los aspectos del crecimiento en el cual todavía no contamos con una caracterización exhaustiva. La temperatura de la celda de Si utilizada durante el crecimiento de la capa dopada fue estimada a partir de una calibración preliminar realizada durante la instalación del MBE. Este es uno de los parámetros que debe ser refinado a partir de los resultados de esta primera muestra. Para realizar mediciones de transporte eléctrico sobre estas muestras es necesario fabricar contactos óhmicos a través del proceso descrito anteriormente.

### 3.2.3. Reflectores de Bragg

Los reflectores de Bragg son estructuras dieléctricas multicapa que se comportan como espejos en un rango de longitudes de onda. Están formados por una serie periódica de capas de dos materiales con distinto índice de refracción  $n_1$  y  $n_2$ . Los espesores  $l_1$  y  $l_2$

de las capas se eligen de tal manera que el camino óptico en cada una de ellas sea igual a un cuarto de longitud de onda  $n_1 l_1 = n_2 l_2$  a una dada longitud de onda de trabajo. De esta manera se logra que las ondas reflejadas en cada una de las interfases de la estructura interfieran de manera constructiva dando lugar a una alta reflectividad. Una ventaja de este tipo de espejos es que presentan muy bajas pérdidas en comparación con espejos metálicos ordinarios. De todas maneras los espejos metálicos tienen un mayor ancho de banda. Un análisis detallado de estas estructuras puede encontrarse en el capítulo 6 del libro “Electromagnetic Waves and Antennas” de J. Orfanidis [35]. Otra característica de estas estructuras es que, si se fabrican con materiales semiconductores, sólo pueden operar, con alta reflectividad, en longitudes de onda tales que la energía de los fotones sea menor al *gap* de los materiales utilizados.

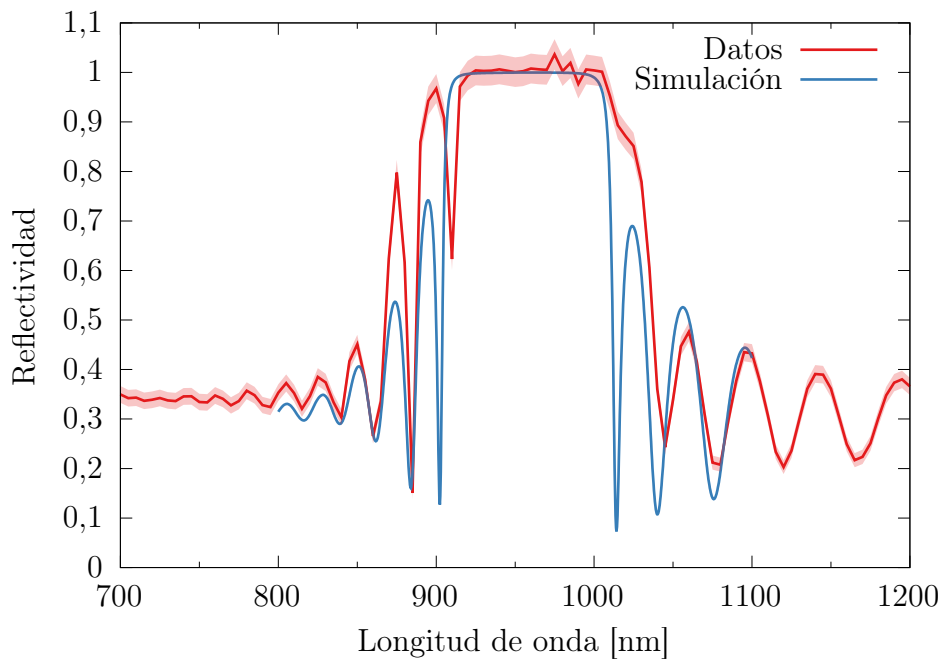


**Figura 3.5:** Imagen SEM de la estructura de un reflector de Bragg compuesto por 25 períodos de capas de GaAs (franja clara) y AlAs (franja oscura).

Durante este trabajo simulamos, crecimos y caracterizamos dos espejos de Bragg basados en el sistema material GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . La simulación se realizó utilizando el módulo de Python tmm, de libre acceso, desarrollado por el Dr. Steve Byrnes [36]. Este módulo permite resolver numéricamente el proceso de múltiples reflexiones producido en cada una de las interfases presentes en la muestra a través del método de matrices de transferencia. La primera de las estructuras crecidas contó con capas de GaAs y AlAs. Usando los materiales binarios se obtiene el mayor contraste de índices de refracción posible. Esto en general es una ventaja dado que se necesita un menor número de períodos para obtener una alta reflectividad. Elegimos como longitud de onda de operación 980 nm. En este caso, a partir de las simulaciones determinamos los siguientes espesores nominales para las capas de AlAs y GaAs:  $d_{\text{AlAs}} = 82.5 \text{ nm}$  y  $d_{\text{GaAs}} = 69.5 \text{ nm}$ . Una imagen de SEM de la estructura crecida se presenta en la figura 3.5. Decidimos

crecer un total de 25 períodos. Si bien se pueden obtener reflectividades similares con menos períodos, decidimos crecer una muestra de un espesor total grande que nos permitiera tener una primera corroboración de la estabilidad del MBE en crecimientos de duración prolongada.

La reflectividad medida por elipsometría sobre esta muestra se presenta en la figura 3.6. El centro de la región de alta reflectividad se encuentra a una longitud de onda cercana a 950 nm. Esto difiere del valor deseado que era de 980 nm. Para entender esta diferencia realizamos mediciones de espesor de las capas en la imagen de SEM. Los valores medidos fueron  $d_{\text{AlAs}} = (85 \pm 2) \text{ nm}$  y  $d_{\text{GaAs}} = (64 \pm 2) \text{ nm}$ . El espesor de las capas crecidas fue distinto al valor nominal. A partir de estos resultados, realizamos una simulación de la estructura utilizando los valores medidos y pudimos corroborar que la diferencia en longitud de onda del rango de alta reflectividad puede asociarse a este efecto. La curva de reflectividad obtenida a partir de la simulación se presenta también en la figura 3.6. Encontramos un buen acuerdo entre los datos medidos y la simulación.

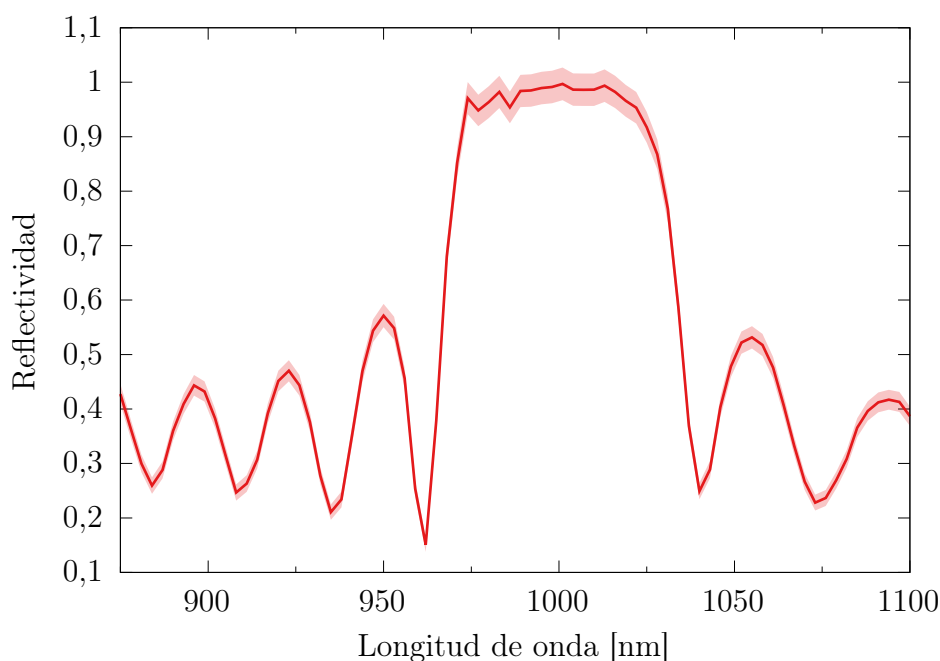


**Figura 3.6:** Reflectividad de un espejo de Bragg con capas de AlAs y GaAs crecido por MBE. La simulación se realizó con una estructura con los espesores de capas obtenidos de la medición de la muestra a través de la imagen de SEM.

El crecimiento y la caracterización de esta muestra nos permite sacar varias conclusiones útiles. Por un lado, pudimos crecer exitosamente una estructura de aproximadamente  $4 \mu\text{m}$  de espesor. Además demuestra la factibilidad de crecer este tipo de dispositivos ópticos de gran interés y que pueden utilizarse como bloques fundamentales para la fabricación de estructuras más complejas como cavidades ópticas. Por último, la diferencia obtenida en las características del espejo respecto de los valores de

diseño nos muestra la importancia de contar con una buena calibración de la velocidad de crecimiento.

Como último ejemplo, podemos mencionar un segundo reflector de Bragg basado en capas de  $\text{Al}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{As}$  y  $\text{GaAs}$ . En este caso el contraste de índices de refracción es menor. De todas maneras, al no incluir capas de  $\text{AlAs}$  en esta estructura, la misma puede ser integrada dentro de un MEMS con capa de sacrificio de  $\text{AlAs}$ , dado que no sería atacada químicamente por el ácido fluorhídrico en el paso de liberación. Para esta muestra, los espesores calculados para una longitud de onda de operación de 980 nm fueron  $d_{\text{AlGaAs}} = 75.3 \text{ nm}$  y  $d_{\text{GaAs}} = 69.5 \text{ nm}$ . Nuevamente decidimos crecer 25 períodos. Los resultados de reflectividad medidos por elipsometría sobre esta muestra se presentan en la figura 3.7, en la cual se puede ver que el centro de la región de alta reflectividad se encuentra a una longitud de onda de aproximadamente 1000 nm. Si bien la muestra presenta el comportamiento deseado, obteniéndose una reflectividad muy cercana a la unidad en un rango de longitudes de onda, nuevamente observamos un corrimiento respecto de los parámetros de diseño. En este caso las diferencias observadas podrían deberse tanto a una variación en los espesores de las capas como a una diferencia en la composición de las capas de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  respecto de la composición nominal.



**Figura 3.7:** Reflectividad medida por elipsometría sobre un reflector de Bragg compuesto por capas de  $\text{Al}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{As}$  y  $\text{GaAs}$ .

Estos resultados ratifican la necesidad de contar con una calibración que nos permita tener un control preciso de los espesores y la composición de las capas que componen una muestra. Esto es particularmente relevante a la hora de desarrollar dispositivos en los cuales se debe cumplir con ciertos parámetros requeridos por el diseño. De todas

maneras, pudimos comprobar que es posible fabricar reflectores de Bragg con un buen comportamiento utilizando materiales que pueden ser incorporados en una estructura con capas de sacrificio de AlAs.

## Capítulo 4

# Determinación de composición y velocidad de crecimiento

A la hora de crecer una muestra por MBE se deben establecer en el equipo una serie de parámetros que determinan las propiedades de la muestra. Estos parámetros de control incluyen la temperatura de las celdas, la temperatura del sustrato, la velocidad de rotación del sustrato y el tiempo de apertura y cierre de cada *shutter*, entre otros. Dado que el espacio de configuraciones es demasiado grande para explorarlo de manera exhaustiva, es importante contar con una calibración que nos permita relacionar los parámetros de control del crecimiento con las propiedades físicas de la muestra obtenida.

En este capítulo vamos a describir el proceso de calibración de composición y velocidad de crecimiento de muestras de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Conocer la velocidad de crecimiento nos permite determinar el espesor de cada capa. Por otro lado, la composición determina las propiedades físicas las mismas. A lo largo de este capítulo veremos que ambas son controladas durante el crecimiento por los flujos atómicos de las celdas de los materiales del grupo III, en este caso Al y Ga.

Para llevar a cabo el proceso de calibración crecimos una serie de muestras variando los flujos atómicos de Al y Ga. Luego caracterizamos estas muestras utilizando distintas técnicas experimentales que nos permitieron determinar directa o indirectamente la composición y la velocidad de crecimiento para los flujos utilizados. Con esta información desarrollamos un modelo que permite conocer los parámetros de crecimientos a fijar para obtener una muestra con las propiedades deseadas.



## 4.1. Interfases

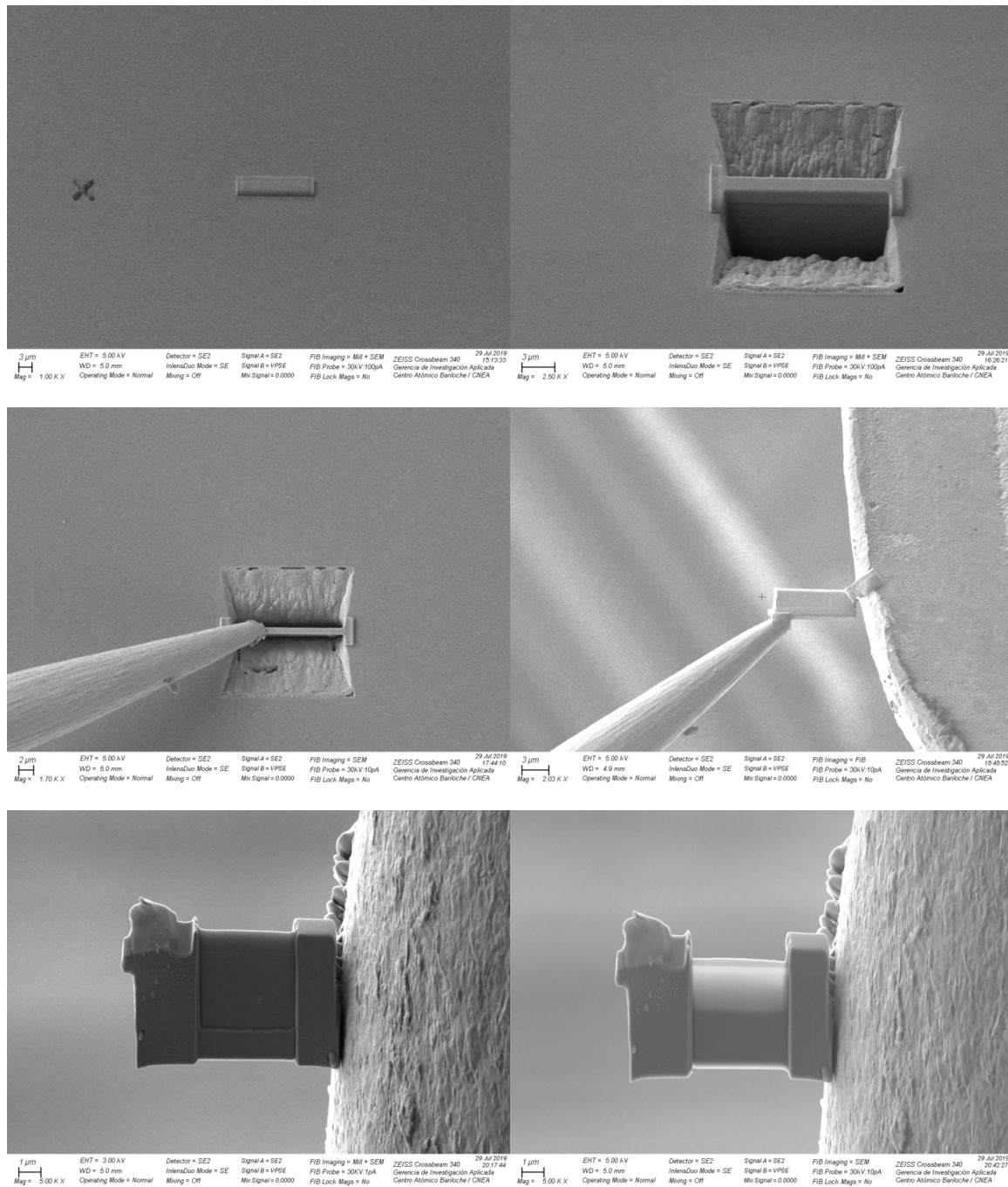
Como ya mencionamos, una de las características fundamentales de la técnica de MBE es la de crecer capas epitaxiales. Una técnica que permite caracterizar la calidad de las interfases es la de imágenes por microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés).

A través de esta técnica es posible adquirir imágenes con resolución atómica. Para poder obtener imágenes de TEM es necesario contar con una muestra de espesor pequeño, típicamente en el rango de las decenas de nm. En general mientras más fino el espesor de la muestra mejor resolución tienen las imágenes obtenidas.

Para poder observar la interfase de dos capas por TEM fue necesario preparar una lámina o lamela muy fina transversal a la superficie de la muestra. Para producir estas lamelas utilizamos un equipo de haz enfocado de iones (FIB, por sus siglas en inglés) recientemente instalado en el Centro Atómico Bariloche. Este equipo funciona de manera similar a un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) pero utiliza un haz de iones de Ga en vez de electrones. Esto permite no sólo hacer observaciones sino que permite hacer procesos de comido o micromaquinado. El mismo equipo cuenta también con una columna SEM que permite observar la muestra mientras se realiza el micromaquinado. La figura 4.1 muestra imágenes tomadas durante la preparación de una lamela para TEM, ilustrando los procesos que describimos a continuación. Esta fue la primer lamela producida por el FIB instalado en el Centro Atómico Bariloche. El proceso de preparación de una lamela para TEM involucra varios pasos. Primero se deposita una capa de platino sobre la zona de interés. Luego se gira la muestra y se comen dos trincheras laterales dejando expuesta una lámina vertical de la muestra cubierta con platino. En esta etapa la lámina central tiene un espesor del orden de 1  $\mu\text{m}$ . Utilizando un manipulador del equipo se acerca una punta metálica a la lámina que es soldada a la capa de platino previamente depositada. Una vez asegurada la lámina a la punta metálica se realiza un corte de la lámina usando el haz de iones separándola del resto de la muestra. El manipulador del equipo permite a continuación trasladar la lamela y soldarla con platino a una grilla de TEM. Por último se utiliza el haz de iones para afinar el espesor de la lamela lo máximo posible sin romperla. Al finalizar el proceso la lamela es transparente al haz de electrones dando cuenta de su espesor nanométrico.

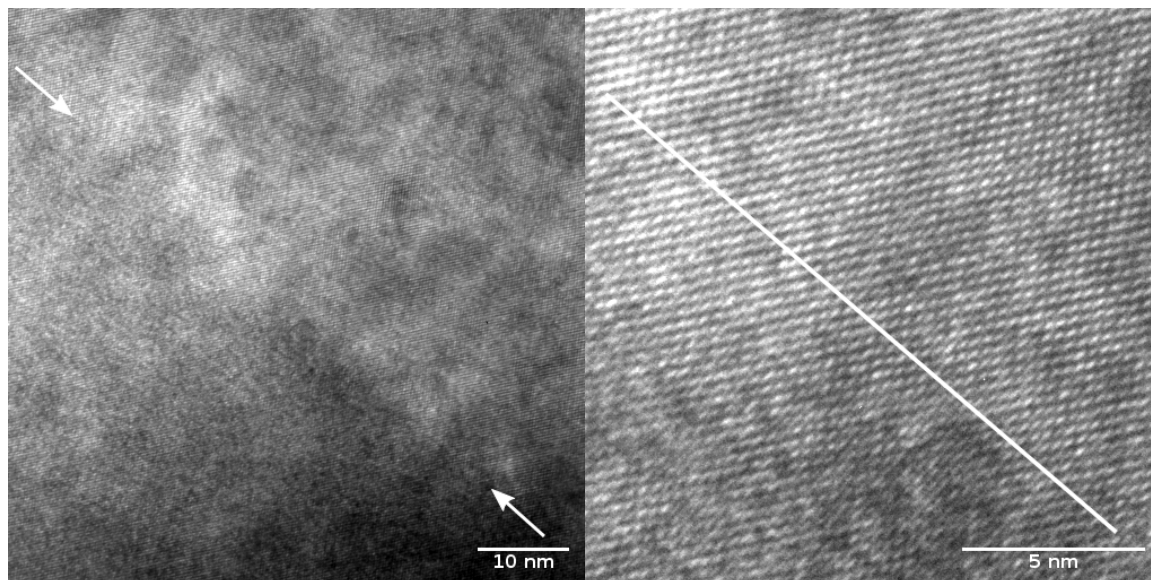
La muestra a partir de la cual se obtuvo la lamela para TEM es una simple capa de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  de aproximadamente 300 nm de espesor sobre una capa de *buffer* de GaAs de 500 nm. La figura 4.2 muestra una imagen de TEM de dicha muestra. La interfase entre la capa de *buffer* de GaAs y una capa de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  atraviesa la imagen desde la zona superior izquierda en diagonal. Se observa una continuidad de la estructura cristalina a lo largo de toda la interfase sin defectos visibles. Esto da cuenta del hecho





**Figura 4.1:** Imágenes adquiridas durante el proceso de preparación de una lamela para TEM por FIB.

de que el crecimiento es epitaxial y de la excelente calidad de las interfases obtenidas creciendo muestras por MBE.



**Figura 4.2:** **Izquierda:** Imagen de TEM de una muestra crecida por MBE. La interfase entre la capa de *buffer* de GaAs y una capa de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  atraviesa la imagen desde la zona superior izquierda en diagonal. **Derecha:** ampliación de la zona central de la imagen. La continuidad de la estructura en la interfase da cuenta de que el crecimiento es epitaxial. No se observan defectos en la interfase.

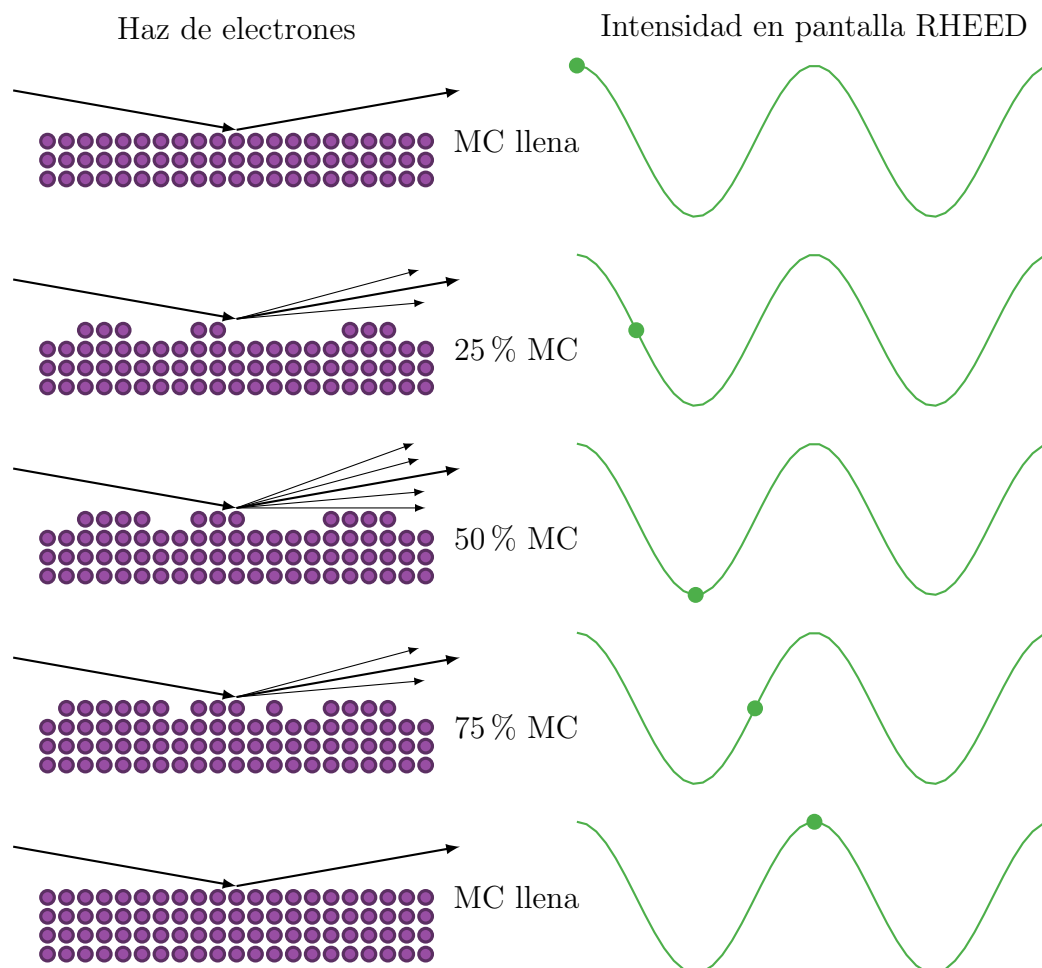
## 4.2. Velocidad de crecimiento

La velocidad de crecimiento de una capa está determinada por los flujos atómicos de las celdas de los materiales del grupo III que componen dicha capa. Existen muchas posibles maneras de determinar la velocidad de crecimiento para un dado conjunto de flujos. En esta sección vamos a describir dos de las técnicas que utilizamos con este fin.

### 4.2.1. Oscilaciones de RHEED

La difracción de electrones reflejados de alta energía puede ser utilizada para determinar la velocidad de crecimiento *in situ*. Para ello se debe registrar la intensidad del punto central del patrón de difracción en función del tiempo. Antes de realizar la medición se para el crecimiento por unos segundos para lograr que los átomos de la última capa crecida se acomoden dejando la superficie lo más plana posible. Esto ocurre espontáneamente debido a que la muestra está a una temperatura suficientemente elevada como para que los átomos tengan movilidad lateral. Además se debe parar la rotación de la muestra debido a que puede generar variaciones no deseadas en la intensidad. Una vez que estamos en esta condición se abren los *shutters* de los

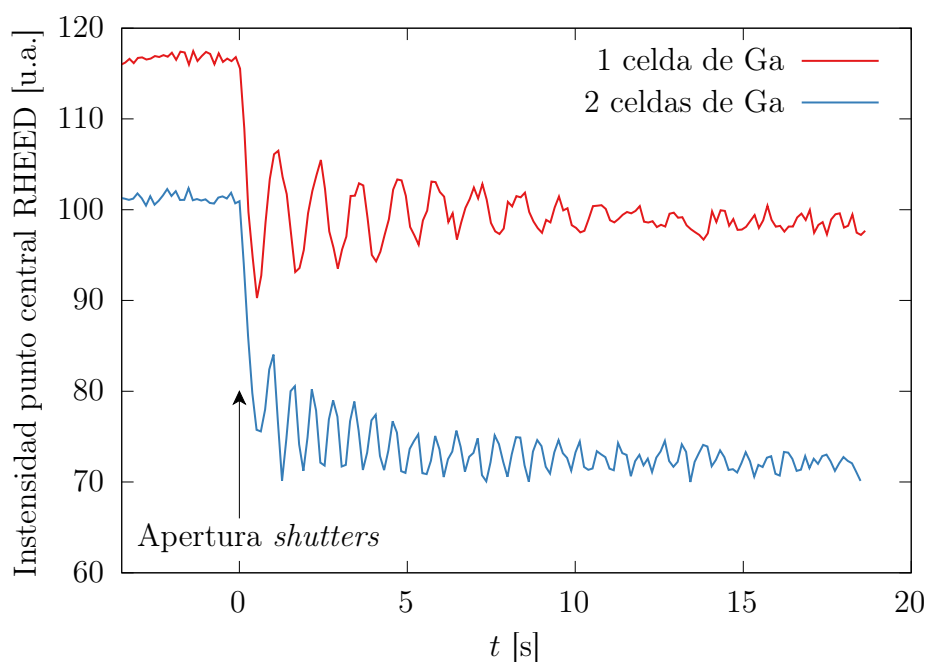
materiales del grupo III que se quieran depositar en esa capa y se adquiere un vídeo de la pantalla de RHEED. A partir de este video se determina la intensidad del pico central del patrón de difracción de electrones en función del tiempo.



**Figura 4.3:** Representación esquemática del proceso de oscilaciones de intensidad del patrón de RHEED

Las oscilaciones en la intensidad de RHEED se deben a que a medida que se crece una monocapa se pasa por situaciones intermedias donde la última capa atómica de la muestra está incompleta. Cuando estamos en esta situación la superficie de la muestra tiene una estructura 3D dando lugar a una dispersión de parte de los electrones en direcciones al azar produciendo una disminución de la intensidad del pico central del patrón de difracción. Cuando la monocapa se completa, la superficie es completamente plana y en este momento la intensidad del pico es máxima. Este proceso se repite con cada monocapa, dando lugar a oscilaciones temporales. Este proceso está ilustrado en la figura 4.3.

Un ejemplo de la medición de intensidad puede verse en la figura 4.4. A tiempo  $t = 0$  se abren los *shutters* de 1 o 2 celdas de Ga en este ejemplo. Se observa que al incrementar el flujo la frecuencia de las oscilaciones aumenta. Para el caso de cristales



**Figura 4.4:** Ejemplo de oscilaciones de RHEED medidas en crecimientos utilizando 1 y 2 celdas de Ga. Puede verse a al utilizar 2 celdas el flujo es mayor y la frecuencia de las oscilaciones aumenta debido a que la velocidad de crecimiento es mayor. El desplazamiento vertical fue introducido artificialmente para poder apreciar ambas curvas.

con estructura zincblende, creciendo en la dirección (001) la distancia entre monocapas atómicas es igual a la mitad del parámetro de red. Sabiendo esto es posible determinar la velocidad de crecimiento a partir de la frecuencia de las oscilaciones.

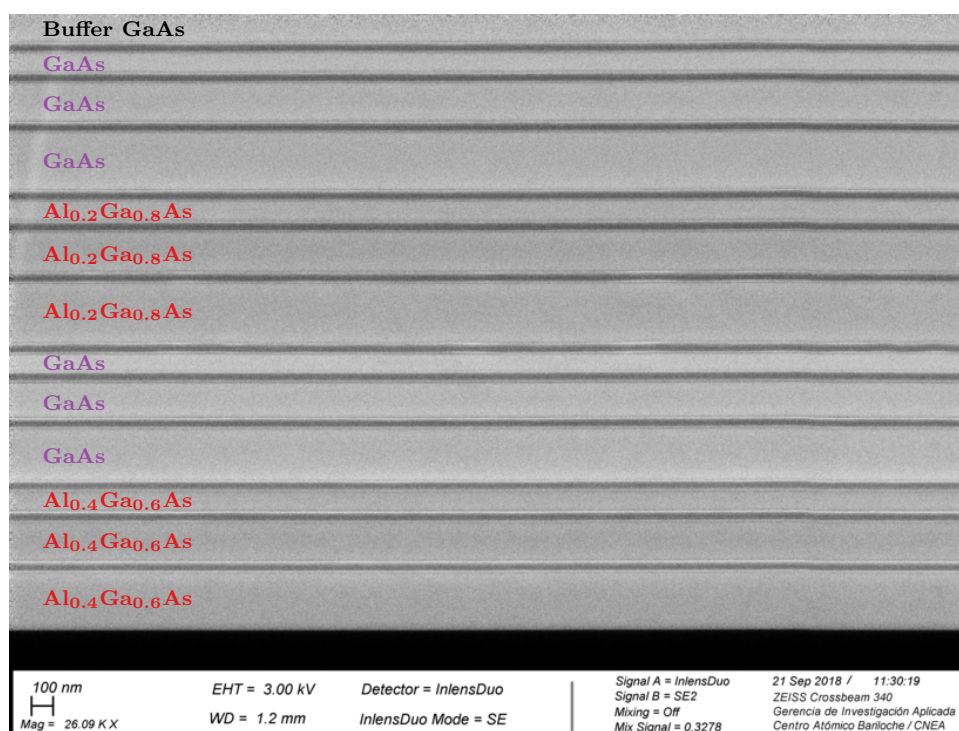
Como puede verse en la figura 4.4, la intensidad de las oscilaciones va disminuyendo con el tiempo. Esto se debe a que a medida que se depositan capas atómicas, la superficie de la muestra va adquiriendo una rugosidad promedio del orden de una monocapa y las oscilaciones finalmente desaparecen. Si se quieren observar nuevamente es necesario parar el crecimiento durante algunos segundos, dejando que la superficie se acomode nuevamente y repetir el proceso.

La principal ventaja de esta técnica es que se realiza *in situ* y por lo tanto da resultados inmediatos durante el crecimiento de la muestra. Sin embargo, tiene varias desventajas. Una de ellas es la necesidad de parar el crecimiento y la rotación de la muestra para observarla. Cuando se abre o se cierra el *shutter* de una celda se produce un pequeño cambio de temperatura en la misma, generando un transitorio de algunos segundos en los cuales el flujo de dicha celda puede cambiar. Esto puede introducir un error en la medición dado que las oscilaciones de RHEED se observan justo después de abrir los *shutters*. Además, debido a que el crecimiento se realiza en una atmósfera de As, la pantalla de RHEED no se puede tener abierta todo el tiempo porque, al estar a temperatura ambiente, el As se deposita sobre ella disminuyendo su visibilidad con el paso del tiempo. Por último, el equipo no cuenta por defecto con un sistema de

adquisición dedicado para este propósito y con la sensibilidad necesaria para observar un número considerable de oscilaciones para obtener una buena medición. Por todo esto, decidimos desarrollar un proceso alternativo para determinar las velocidades de crecimiento.

### 4.2.2. Imágenes SEM

Los mejores resultados para la velocidad de crecimiento de muestras los obtuvimos a través de imágenes tomadas en un microscopio electrónico de barrido. Para ello crecimos muestras diseñadas teniendo en cuenta que las capas de AlAs tienen un gran contraste con capas de GaAs o  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  en SEM. Esto se debe a que el AlAs se oxida rápidamente cambiando un poco su forma. Para poder observar los espesores de las capas crecidas lo que hicimos fue *clivar* las muestras y colocarlas de canto en el portamuestras del SEM. De esta manera el perfil en profundidad de la muestra quedaba expuesto para ser observado.

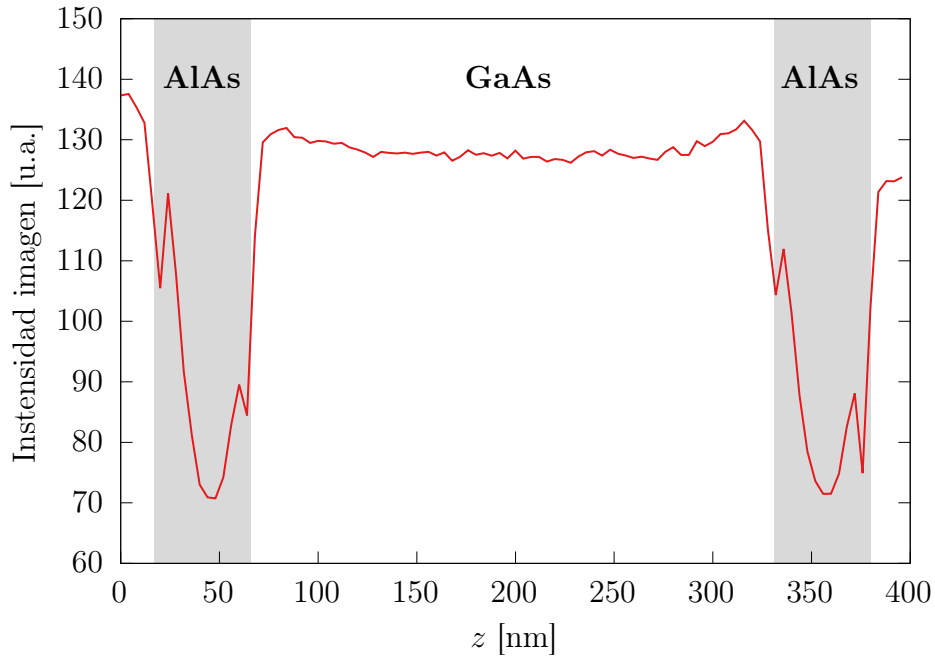


**Figura 4.5:** Ejemplo de imagen de electrones secundarios, tomada en un SEM, de una muestra de calibración. La capa superior en la imagen corresponde a la capa de *buffer* de GaAs y el comienzo de la franja negra en la parte inferior de la imagen es la superficie de la muestra. Las capas angostas y oscuras son los separadores de AlAs que tienen un alto contraste en las imágenes SEM. Esta muestra tiene 4 bloques de 3 capas cada uno. Cada uno de esos bloques es utilizado para calibrar la velocidad de crecimiento para el conjunto de flujos utilizados.

En principio esta calibración hay que realizarla para cada aleación que se quiera crecer pero vamos a ver que es posible predecir de manera bastante confiable la velocidad de crecimiento una vez que se haya realizado una calibración para un conjunto de

flujos atómicos. Esto será mejor explicado en el apartado 4.3.2 de caracterización de composición a partir de los flujos atómicos.

Las muestras para calibración de velocidad de crecimiento generalmente consistieron de capas de GaAs y  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  de 3 espesores diferentes separadas por capas de AlAs. El AlAs se utiliza como separador porque tiene un buen contraste en las imágenes de SEM como puede observarse en la figura 4.5. Esta imagen sirve para ilustrar el procedimiento pero la medición de cada capa se realiza en una imagen con mayor magnificación. Estas imágenes son procesadas posteriormente para determinar el espesor cada capa. Un ejemplo del análisis realizado puede observarse en la figura 4.6, donde se grafica la intensidad de la imagen como función de la profundidad  $z$  para una imagen donde se observa una capa de GaAs y dos separadores de AlAs.



**Figura 4.6:** Perfil de intensidad como función de la profundidad de una imagen de SEM (electrones secundarios) en la que se observa una capa de GaAs y dos separadores de AlAs. Esta imagen se utiliza para la determinación del espesor de la capa de GaAs

Una vez determinado el espesor de todas las capas correspondientes a los mismos flujos atómicos y conociendo el tiempo de crecimiento de las mismas, se realiza un ajuste lineal para determinar la velocidad de crecimiento.

Para realizar estas mediciones, las muestras son *clivadas* inmediatamente antes de introducirlas al microscopio y se montan de costado de tal manera de poder observar las capas que la componen. Un inconveniente de esta técnica es que la calidad de la superficie obtenida al *clivar* la muestra varía entre distintas realizaciones y no siempre es lo suficientemente plana para poder tomar buenas imágenes.

La limitación de esta técnica es que los espesores tienen que ser por lo menos de 50 nm para poder ser observados con suficiente precisión. Típicamente los espesores



crecidos para cada material variaban entre los 100 nm y los 300 nm para tener una precisión del orden del 1 %.

### 4.3. Composición

En esta sección describiremos el proceso de calibración de composición de muestras de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Con este objetivo crecimos una serie de 5 muestras simples que consisten en una capa de aproximadamente 300 nm de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  sobre un *buffer* de GaAs. Cada una de las muestras fue crecida con un conjunto de flujos atómicos distinto de tal manera de tener una composición diferente. Este diseño tan simple de muestra tiene dos consecuencias. La primera es que permite la utilización de técnicas que se verían comprometidas en caso de tener un diseño más complejo, tal es el caso de EDS, XPS y elipsometría. Por otro lado, nos asegura que la determinación de composición no se verá afectada por características geométricas o debidas a la estructura de capas de las muestras.

Muchas técnicas experimentales han sido utilizadas para la determinación de composición de muestras de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Estas técnicas varían desde métodos directos como espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) [37, 38], análisis de micro sonda [39–43], espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) [43, 44] y oscilaciones de RHEED [45, 46], a técnicas que requieren un modelo para correlacionar la cantidad física medida con la composición, como difracción de rayos X de alta resolución (HRXRD) [42, 45, 47–50], fotoluminiscencia [38, 40, 43, 45, 47, 49–52] y espectroscopía Raman [39, 48–50, 53–56].

El enfoque usual para las técnicas indirectas consiste en tomar como “verdaderos” los resultados obtenidos por alguna técnica directa y utilizarlos para calibrar la técnica indirecta. Esto lleva a que muchas veces haya discrepancias e inconsistencias entre los resultados reportados con distintas técnicas en la literatura. Por lo tanto nosotros decidimos tomar un camino alternativo usando todas las técnicas a nuestra disposición sobre la misma serie de muestras y combinar los resultados obtenidos para mejorar la determinación de composición. Una ventaja que surge de este enfoque es que algunas de las técnicas de caracterización miden una propiedad óptica o estructural y esto permite correlacionar estas propiedades entre si sin necesidad de pasar por la composición. Esto es de gran utilidad a la hora de diseñar una muestra o un dispositivo, donde lo relevante son usualmente las propiedades físicas y no la composición. De todas maneras, la determinación de composición es importante porque facilita la reproducción de resultados entre distintos laboratorios y la comparación de resultados con simulaciones de primeros principios.

A continuación vamos a describir en detalle las técnicas utilizadas para determinación de composición en muestras de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ .

### 4.3.1. Muestras

Para la calibración de composición crecimos una serie de 5 muestras simples que consisten en una capa de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  sobre un *buffer* de GaAs. Utilizamos sustratos de GaAs (100) de 2" de diámetro con un espesor de  $350\text{ }\mu\text{m}$ , todos provenientes del mismo proveedor y *batch*. Los espesores de las muestras fueron determinados por imágenes SEM, de forma similar a la descrita en la sección anterior, así como también en mediciones de difracción de rayos X como describiremos en el apartado 4.3.5. Los resultados obtenidos para los espesores de esta muestra se presentan en la tabla 4.1.

**Tabla 4.1:** Resultados obtenidos para los espesores de las muestras de calibración de composición a través de imágenes SEM y HRXRD. El valor reportado es el promedio pesado de los resultados obtenidos por cada una de las técnicas mencionadas

Muestra	Espesor [nm]
M1	$293 \pm 2$
M2	$278 \pm 2$
M3	$292 \pm 2$
M4	$269 \pm 2$
M5	$382 \pm 3$

Además de esta serie de cinco muestras, 2 muestras de referencia con capas de AlAs fueron crecidas. La muestra R1 consiste de una capa de AlAs de  $\approx 900\text{ nm}$  de espesor con una capa de cobertura de  $\approx 750\text{ nm}$  de GaAs. La muestra R2 consiste de una capa de AlAs de  $\approx 300\text{ nm}$  de espesor con una capa de cobertura de  $\approx 10\text{ nm}$  de GaAs. Estas muestras fueron crecidas en las mismas condiciones ya descritas para las demás muestras.

### 4.3.2. Flujos Atómicos

La primer técnica que vamos a describir es la más fundamental desde el punto de vista del crecimiento. El objetivo es estimar la composición a partir de los flujos atómicos que se utilizan durante el crecimiento de la muestra.

Sabemos que antes del crecimiento se miden las BEP de cada celda de los metales del grupo III: en este caso Al y Ga. Estas presiones equivalentes son proporcionales a los flujos atómicos de cada material ( $\Phi$ ):

$$BEP(\text{Ga}) \propto \Phi(\text{Ga}) \quad (4.1)$$

$$BEP(\text{Al}) \propto \Phi(\text{Al}). \quad (4.2)$$

Las constantes de proporcionalidad son distintas para cada material debido a variaciones en la probabilidad de ionización así como también en factores geométricos debido



a la disposición de las celdas en la cámara de crecimiento y la forma del manómetro.

Pensemos por un momento en el crecimiento de los materiales binarios GaAs y AlAs. Mientras la presión de As sea suficiente la velocidad de crecimiento está controlada por los flujos atómicos de Ga y Al respectivamente:

$$GR(\text{GaAs}) = \frac{c_{\text{GaAs}} a_{\text{GaAs}}^2}{2N_{ML}} S_{\text{Ga}} \Phi_{\text{Ga}} \quad (4.3)$$

$$GR(\text{AlAs}) = \frac{c_{\text{AlAs}} a_{\text{GaAs}}^2}{2N_{ML}} S_{\text{Al}} \Phi_{\text{Al}}, \quad (4.4)$$

donde  $c_{\text{GaAs}}$  ( $c_{\text{AlAs}}$ ) es el parámetro de red en la dirección de crecimiento para GaAs (AlAs),  $a_{\text{GaAs}}$  es el parámetro de red del GaAs en el plano,  $N_{ML}$  es el número de átomos de Ga (Al) por monocapa y por celda unidad de GaAs (AlAs) y  $S_{\text{GaAs}}$  ( $S_{\text{AlAs}}$ ) es el *sticking factor* de GaAs (AlAs). Para el caso de crecimiento en la dirección (100) tenemos  $N_{ML} = 2$ . Tanto para GaAs como para AlAs el parámetro de red en el plano es el mismo porque el crecimiento es epitaxial. El parámetro de red en la dirección de crecimiento de AlAs es ligeramente diferente a la de GaAs, siendo esta diferencia menor al 0.2 % incluso cuando se tiene en cuenta la tensión. En el caso de este cálculo podemos despreciar esta diferencia.

El siguiente análisis se hará bajo la hipótesis de que los *sticking factors* de Ga y Al no dependen del valor absoluto del flujo ni de la composición de la aleación. Cabe destacar que esta aproximación es menos restrictiva que la usual suposición de que los *sticking factors* son iguales a la unidad. Usando las ecuaciones (4.1) a (4.4) es posible escribir:

$$GR(\text{GaAs}) = A \times BEP(\text{Ga}) \quad (4.5)$$

$$GR(\text{AlAs}) = B \times BEP(\text{Al}), \quad (4.6)$$

donde las constantes  $A$  y  $B$  deben ser determinadas a través de una calibración. Cuando se crece  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  la composición  $x$  está determinada de la siguiente manera:

$$x = \frac{S_{\text{Al}} \Phi(\text{Al})}{S_{\text{Al}} \Phi(\text{Al}) + S_{\text{Ga}} \Phi(\text{Ga})}. \quad (4.7)$$

Usando las ecuaciones (4.3) y (4.4):

$$x = \frac{GR(\text{AlAs})}{GR(\text{AlAs}) + GR(\text{GaAs})}, \quad (4.8)$$

donde estas GR son las correspondientes a los materiales binarios a los mismos flujos

atómicos. Finalmente, usando las ecuaciones (4.5) y (4.6):

$$x = \frac{B \times BEP(Al)}{B \times BEP(Al) + A \times BEP(Ga)}. \quad (4.9)$$

Lo único que resta es determinar los valores de las constantes  $A$  y  $B$  que nos dan la relación entre los flujos atómicos de cada celda de los metales del grupo III con la velocidad de crecimiento del material binario correspondiente. Para ello hacemos uso de la técnica de medición de velocidad de crecimiento por imágenes SEM descrita anteriormente. Los valores obtenidos para las constantes  $A$  y  $B$  para nuestro equipo son:

$$A = (2.64 \pm 0.02) \times 10^5 \text{ nm s}^{-1} \text{ Torr}^{-1} \quad (4.10)$$

$$B = (5.755 \pm 0.003) \times 10^5 \text{ nm s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}. \quad (4.11)$$

Una vez hecho esto podemos de ahora en más estimar la composición de una muestra conociendo las BEP de cada material. Los resultados que se obtienen para la serie de muestras de calibración de composición se presentan en la tabla 4.2.

**Tabla 4.2:** Composiciones estimadas a través de los flujos atómicos del crecimiento

Muestra	Fracción molar Al
M1	$0.08 \pm 0.02$
M2	$0.17 \pm 0.01$
M3	$0.27 \pm 0.02$
M4	$0.36 \pm 0.01$
M5	$0.45 \pm 0.01$

### 4.3.3. EDS

La espectroscopía de rayos X por energía dispersiva es una técnica de caracterización que permite medir la concentración de las especies atómicas presentes en una muestra. Estas mediciones tienen lugar en un SEM. Esta técnica se basa en la medición de las intensidades de emisión de rayos X característicos.

El haz de electrones del SEM interactúa con los átomos que componen la muestra a través de una serie de procesos físicos que llamamos procesos de dispersión. Los efectos de esta interacción son la transferencia de energía de los electrones hacia los átomos y la desviación de los mismos desde la trayectoria bien definida del haz incidente. Estos procesos de dispersión generan dentro de la muestra la emisión de electrones

retrodispersados, electrones secundarios y rayos X.

Los procesos en los cuales existe transferencia de energía se agrupan bajo el nombre de dispersión inelástica. Esto incluye la emisión de electrones débilmente ligados de capas exteriores de los átomos (electrones secundarios), la eyección de electrones fuertemente ligados de capas atómicas internas que a su vez da lugar a la emisión de rayos X característicos, la desaceleración del haz de electrones en el campo eléctrico que genera la emisión de un continuo de rayos X sobre un gran rango de energía desde unos pocos eV hasta la energía del haz incidente ( $E_0$ ), así como también la emisión de plasmones y calentamiento de la muestra. La pérdida de energía debido a los procesos de dispersión inelástica pone un límite a la distancia que los electrones pueden atravesar dentro de la muestra. Un modelo para la tasa de pérdida de energía por unidad de longitud  $dE/dx$  de electrones en la materia fue desarrollado por Bethe [57]. Esta cantidad se relaciona con el poder de frenado  $S(E)$  (*stopping power*) de la siguiente manera:  $S(E) = -dE/dx$ . El modelo de Bethe tiene en cuenta estos procesos inelásticos de manera colectiva dando una aproximación continua para la pérdida de energía por unidad de distancia:

$$dE/dx = -7.85(Z\rho/AE) \ln(1.166E/J), \quad (4.12)$$

donde  $E$  es la energía del haz en keV,  $Z$  es el número atómico promedio,  $\rho$  es la densidad en g/cm<sup>3</sup>,  $A$  es el peso atómico en g/mol y  $J$  es el potencial de ionización medio en keV, dado por:

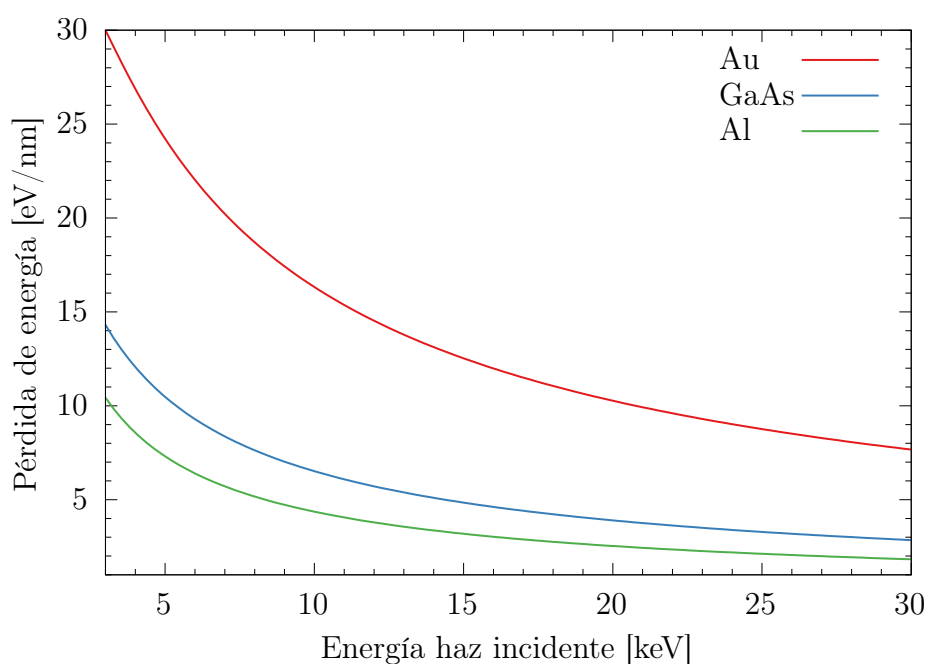
$$J[\text{keV}] = (9.76 Z + 58.5 Z^{-0.19}) \times 10^{-3}. \quad (4.13)$$

La ecuación (4.12) es una aproximación no relativista de la fórmula de Bethe original. De todas maneras esta aproximación está justificada porque la energía cinética típica de operación de un SEM no supera los 30 keV, muy por debajo de la energía en reposo del electrón que es de 511 keV.

La figura 4.7 muestra la pérdida de energía de Bethe como función de la energía de los electrones para tres materiales de blanco diferentes, Au, GaAs y Al. Para el caso de GaAs se utiliza el valor  $Z = 32$  que es el promedio de los valores correspondientes a Ga y As. El Au se incluye como material de referencia. Podemos ver que la pérdida de energía aumenta a medida que la energía de los electrones disminuye y que crece con el número atómico del blanco.

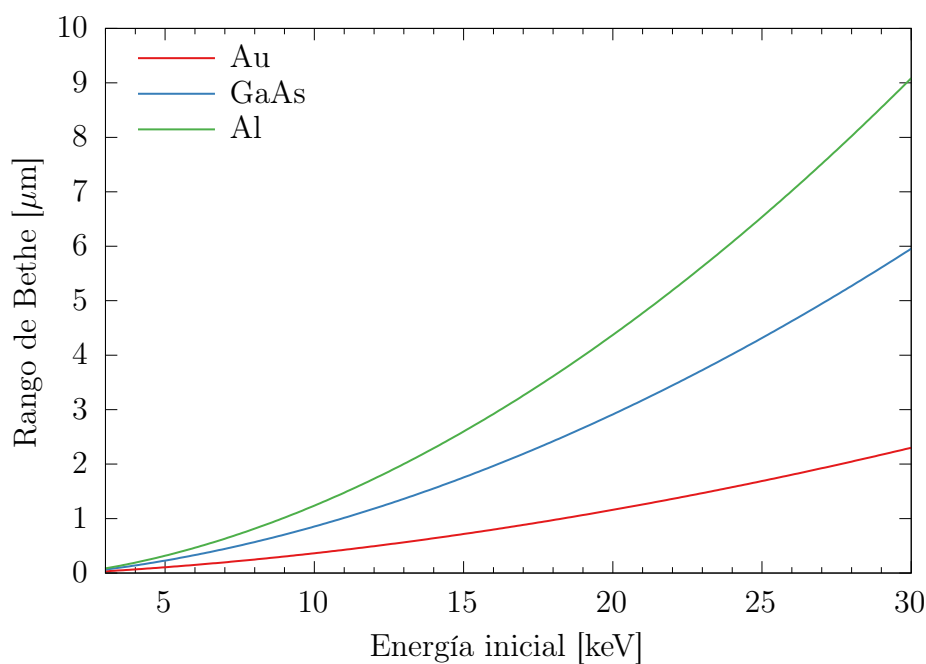
La fórmula de Bethe nos permite además hacer una estimación de la distancia que penetran los electrones en un dado material. Esta distancia se conoce como rango. El rango para una dada energía inicial  $E_0$  puede obtenerse integrando de la siguiente manera:

$$r(E_0) = - \int_{E_0}^{E_c} \left( \frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE = \int_{E_0}^{E_c} \frac{1}{S(E)} dE. \quad (4.14)$$



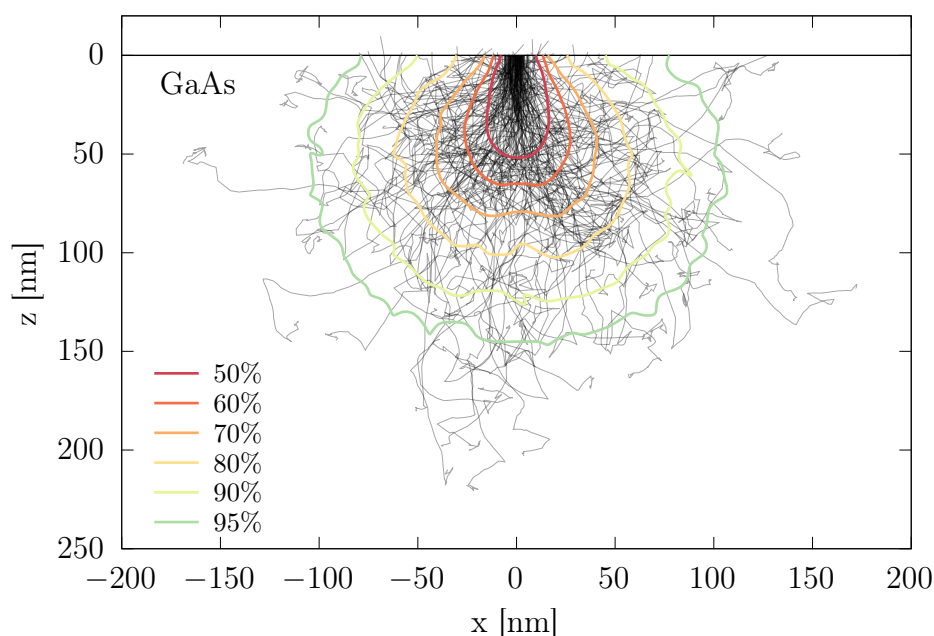
**Figura 4.7:** Pérdida de energía por unidad de longitud para electrones no relativistas calculada con la fórmula de Bethe para Au, GaAs y Al.

La introducción de la energía de corte  $E_c$  se debe a limitaciones en la aplicabilidad de la fórmula de Bethe para energías bajas [58]. Generalmente se utiliza una energía de corte del orden de 2 keV. La figura 4.8 muestra este cálculo para las pérdidas de energía en Au, GaAs y Al.



**Figura 4.8:** Rango de electrones como función de su energía inicial en Au, GaAs y Al en la aproximación de Bethe.

Hasta ahora solo tuvimos en cuenta la dispersión inelástica de electrones, pero simultáneamente con estos procesos ocurre la dispersión elástica. Estos procesos están causados principalmente por la interacción de los electrones con el potencial coulombiano de los núcleos atómicos cargados positivamente y tienen como consecuencia la desviación de los electrones de su trayectoria, sin cambiar su energía. La probabilidad de estos eventos de dispersión elástica depende fuertemente del número atómico del blanco y la energía de los electrones. Sin embargo el camino libre medio elástico es típicamente menor a 10 nm para los materiales y energías de interés para esta técnica [58]. Si comparamos esto con el rango de Bethe que calculamos antes podemos ver que es varios órdenes de magnitud menor. Esto quiere decir que un electrón típicamente va a sufrir típicamente cientos o miles de eventos de dispersión elástica en su recorrido dentro de un material. Por lo tanto las trayectorias de estos electrones van a ser muy complejas y desviadas de la dirección de arribo a la muestra. Debido a esto la emisión de rayos X se produce en un dado volumen dentro de la muestra.



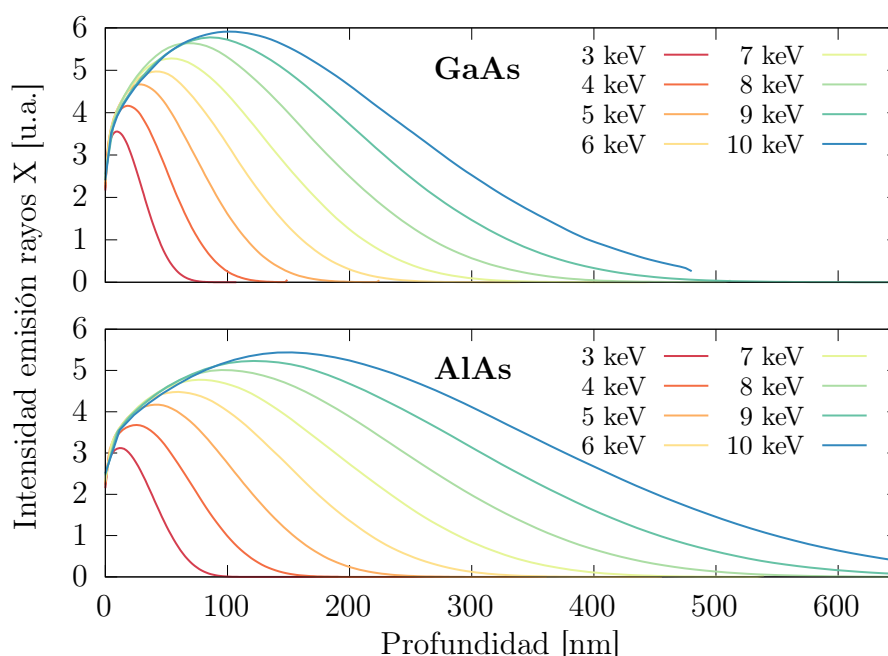
**Figura 4.9:** Trazas de electrones de 5 keV incidiendo en GaAs simuladas por Montecarlo. La simulación incluye 200000 electrones aunque se muestran solo 150 trazas por razones de claridad. Las curvas de nivel indican las regiones donde se deposita un dado porcentaje de la energía y están calculadas a partir de los  $2 \times 10^5$  electrones simulados. El 95 % de la energía se deposita en una profundidad menor a los 150 nm.

El análisis del tamaño y la forma de este volumen en el cual los electrones depositan su energía dentro de una muestra se realiza generalmente a través de simulaciones Montecarlo. En este trabajo utilizamos el programa de simulación CASINO [59], que se distribuye de manera gratuita. Este programa nos permite definir una muestra por capas. En cada capa podemos definir la composición química así como también la densidad. Luego podemos simular los procesos de dispersión de electrones para un haz

monocromático al cual le podemos definir la energía y la dirección de incidencia. La figura 4.9 muestra las curvas de nivel de energía depositada en una muestra de GaAs para electrones de 5 keV obtenidas a partir de una simulación realizada con el programa mencionado incluyendo  $2 \times 10^5$  electrones incidiendo de manera vertical. Se muestran también las trayectorias de 150 electrones (solo se muestran 150 por razones de claridad en la figura). Podemos ver que el 95 % de la energía se deposita en una profundidad inferior a los 150 nm.

Otro resultado relevante para el análisis de las mediciones de EDS que nos dan estas simulaciones es el perfil de intensidad de emisión de rayos X en función de la profundidad. En particular dado que nuestras muestras tienen aproximadamente 300 nm de espesor nos interesa analizar cuál es el rango de energías que podemos utilizar de tal manera que los rayos X emitidos provengan solo de la muestra y no del sustrato. Si esto no se cumple, dado que nuestro sustrato tiene elementos en común con nuestra muestra, vamos a tener contaminación en la señal de EDS y nuestra determinación de composición va a ser errónea.

La figura 4.10 muestra el perfil en profundidad de emisión de rayos X para electrones en GaAs y AlAs con energías variando entre 3 keV y 10 keV. Podemos ver que para energías de hasta 6 keV no se observa emisión apreciable provenientes de profundidades mayores a 300 nm.

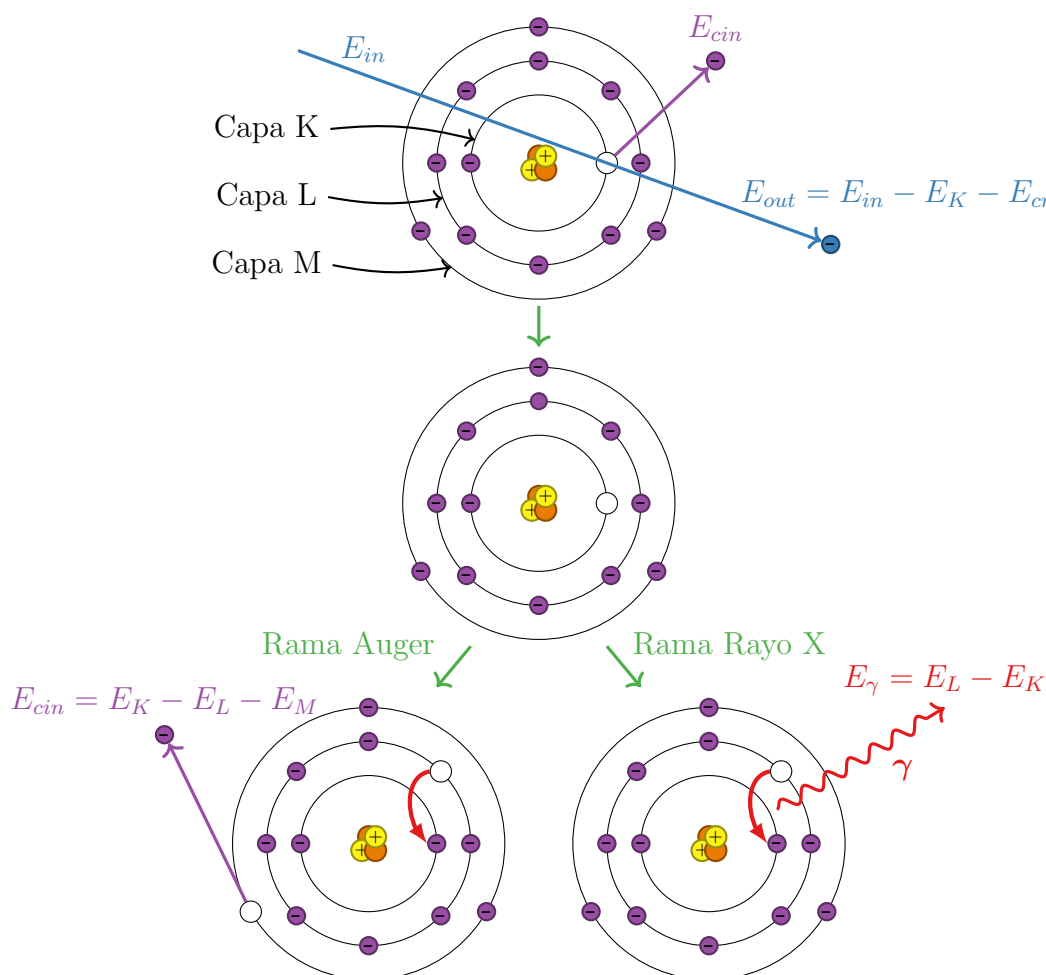


**Figura 4.10:** Perfil de intensidad de emisión de rayos X como función de la profundidad para electrones incidiendo en GaAs (arriba) y AlAs (abajo) con energías variando entre 3 keV y 10 keV

Hasta ahora sabemos que uno de los procesos que ocurren cuando los electrones atraviesan la materia es la producción de rayos X pero por ahora no discutimos cómo podemos utilizar esto para determinar la composición de una muestra. Para ello tene-

mos que entender en mayor detalle la producción de rayos X característicos dentro de la muestra.

El proceso de dispersión inelástica que da lugar a la emisión de rayos X característicos está esquematizado de manera simplificada en la figura 4.11.



**Figura 4.11:** Representación esquemática de la serie de procesos que da lugar a la emisión de electrones Auger y de rayos X característicos debido a la dispersión inelástica de electrones. En este ejemplo se muestra una de todas las transiciones posibles en la cual un electrón de la capa L decae a la capa K emitiendo un rayo X de energía  $E_\gamma = E_L - E_K$ .

El electrón incide con una energía inicial  $E_{in}$  y le transfiere parte de esta a un electrón, en este caso de la capa K. Luego de esta interacción el átomo ionizado queda en un estado excitado y hay dos procesos a través de los cuales llegar al estado fundamental. El primero es el proceso conocido como emisión Auger, en el cual se emite un electrón de una capa externa del átomo que se lleva una energía cinética  $E_{auger} = E_K - E_L - E_M$ . Este proceso físico es también utilizado en técnicas de caracterización debido a que la energía de estos electrones es también única para cada especie atómica. El segundo proceso de decaimiento posible es la emisión de un fotón en el rango de energía de los rayos X. La energía del fotón en este ejemplo es  $E_\gamma = E_L - E_K$ . Para el caso del Al

esta transición que se llama  $K\alpha$  el rayo X emitido tiene una energía de 1.486 keV [60]. Para que este proceso sea posible la energía inicial del electrón debe ser mayor que la energía de ionización del electrón ligado. La probabilidad de ocurrencia de los dos procesos descriptos no es la misma, siendo la emisión Auger es muy predominante para Z bajos.

La energía crítica para la ocurrencia de estos procesos es igual a la energía de ligadura del electrón en el átomo, que es la mínima energía necesaria para producir la emisión de rayos X característicos. Sin embargo, hay otros procesos de dispersión que dan lugar a la pérdida de energía de los electrones al atravesar la muestra, como la emisión de radiación de frenado. Por lo tanto, si la energía del haz es muy cercana a la energía crítica, al recorrer una pequeña distancia ya no tendrán la energía suficiente para que se produzca el proceso de emisión de rayos X característicos. Además, la sección eficaz de ionización es nula para electrones de energía igual a la energía crítica y aumenta con energía presentando un máximo a energías de entre dos y tres veces la energía crítica. Por este motivo, se utiliza una energía del haz por lo menos dos veces mayor a la energía crítica.

Los elementos de interés para este trabajo son Al, Ga y As. Estos tres elementos tienen líneas de emisión de rayos X con energías menores a 1.5 keV. Esto sumado al análisis del perfil de emisión en profundidad nos dice que tenemos un rango de energías de electrones incidentes de entre 3 keV y 7 keV que es adecuado para nuestro tipo de muestras.

Por último, otro factor que puede influir en la detección de los picos de EDS es la absorción de rayos X. Si los rayos X emitidos tienen la energía suficiente pueden ser absorbidos en un proceso similar al descripto para electrones incidentes. La probabilidad de absorción de estos rayos X depende fuertemente de la energía de los mismos y de los elementos presentes en la muestra. En particular esta absorción puede ser muy grande en los casos donde la energía de los rayos X emitidos está en un rango de 1 keV por encima de la energía de excitación de otro elemento presente en la muestra.

Todo esto nos explica cómo esta técnica puede usarse, al menos de manera cualitativa, para determinar la composición de una muestra. Analizando la energía de los rayos X emitidos es posible determinar los elementos que la componen. En la actualidad, lo normal es que el *software* de control y adquisición de las mediciones de EDS tiene una base de datos que permite el reconocimiento automático de los elementos presentes en una muestra.

Además del análisis cualitativo de la composición es posible utilizar esta técnica de manera cuantitativa y determinar la proporción de cada uno de los elementos presentes. El concepto básico para cuantificar estas mediciones es el de ratio  $k$  o  $k$ -ratio en inglés. Un  $k$ -ratio es el cociente de intensidades de una línea de rayos X característicos,  $I$ ,



medida en una muestra desconocida y en un estándar:

$$k = I_{desc}/I_{std}. \quad (4.15)$$

Ambas mediciones, la de la muestra desconocida y el estándar deben ser realizadas en condiciones experimentales similares y bien controladas. La energía del haz debe ser la misma. La dosis total debe ser la misma, o la intensidad debe ser escaleada a una dosis equivalente. La posición de la muestra relativa al haz (distancia de trabajo) y al detector deben ser iguales para ambas mediciones. Tanto la muestra como el estándar deben tener superficies con un alto grado de pulido.

Los *k-ratios* son la primera aproximación a la composición de la muestra desconocida. En particular, en muchos casos se cumple con buen grado de aproximación:

$$C_{Z,desc} \sim k_Z C_{Z,std} = I_{desc}/I_{std} C_{Z,std}, \quad (4.16)$$

donde  $C_{Z,desc}$  y  $C_{Z,std}$  son la fracción en masa del elemento Z en la muestra desconocida y el estándar respectivamente. Esta relación es conocida como “primera aproximación de Castaing” [61]. Una de las ventajas de la técnica de EDS es que los estándares pueden ser muestras de composición conocida pero no es necesario que sean los elementos puros.

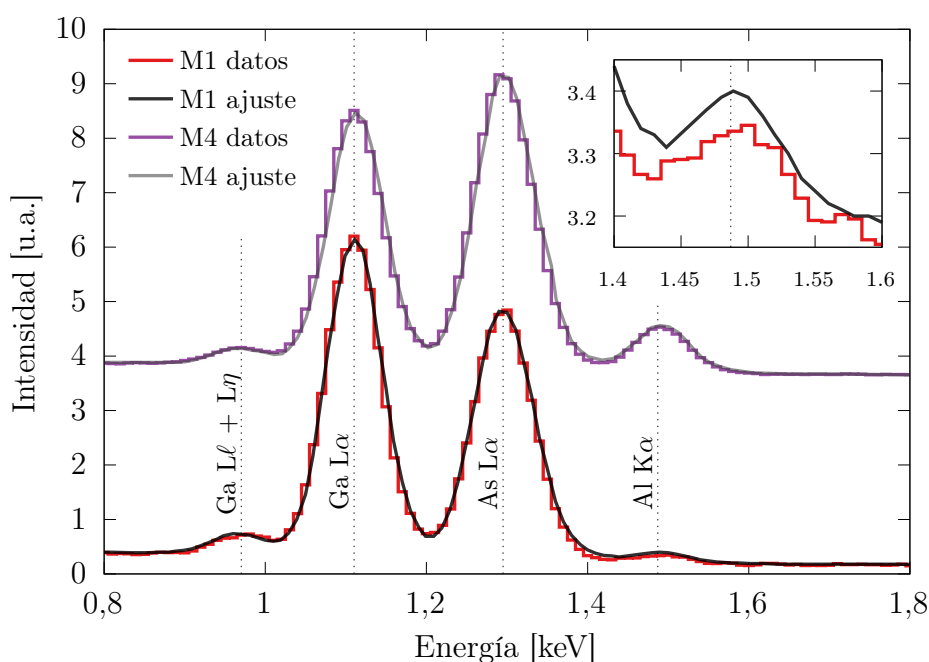
La utilización de los *k-ratios* con mediciones tomadas en las mismas condiciones elimina la necesidad de utilizar en el análisis parámetros físicos que son difíciles de conocer con precisión: la eficiencia del detector y las secciones eficaces de los procesos involucrados, entre otros.

Si bien los *k-ratios* nos dan una primera aproximación a la composición es posible mejorar esta determinación. Modelando los procesos involucrados es posible aplicar correcciones de efectos relacionados con las diferencias entre el material de la muestra y el estándar. Para aplicar estas correcciones, los algoritmos tienen en cuenta: el número atómico medio ( $Z$ ), la absorción de los rayos X ( $A$ ) y la fluorescencia secundaria ( $F$ ). Es por ello que la forma más conocida de aplicación de estas correcciones es llamada ZAF. La necesidad de efectuar estas correcciones se debe a lo que se conoce como efectos de matriz [58]. El origen físico de estos efectos está en la diferencia de entorno, o matriz, en el cual se encuentran los átomos en la muestra y en el estándar. En particular el factor de corrección  $Z$  está relacionado con la diferencia en el número atómico promedio en la muestra y en el estándar. Esta diferencia va a resultar en un cambio en la cantidad de electrones retrodispersados y en el poder de frenado (*stopping power*) en la medición del estándar y de la muestra, por lo tanto afectando la intensidad de emisión de rayos X. El segundo factor de corrección  $A$  tiene en cuenta la variación del proceso de absorción de los rayos X luego de ser emitidos. Para poder ser detectados, los rayos X generados a una dada profundidad en la muestra deben atravesar una cierta distancia en la muestra

para llegar al detector. A lo largo de la trayectoria los rayos X característicos pueden ser absorbidos. Debido a que tanto el perfil de intensidad de emisión como el coeficiente de absorción pueden variar entre la muestra y el estándar, la probabilidad de absorción en ambas mediciones va a ser diferente y este efecto debe ser tenido en cuenta para realizar una cuantificación precisa. Por último, el factor  $F$  tiene en cuenta la probabilidad de fluorescencia secundaria. En este proceso, la absorción de un rayo X da lugar a la ionización y posterior emisión de un rayo X característico. Esto solo puede ocurrir si en la muestra se encuentra presente una especie atómica cuya energía crítica de excitación es menor a la energía característica de algunas de las líneas de emisión presentes en la muestra. Este proceso de emisión secundaria da lugar a un aumento de intensidad en la línea de emisión secundaria y debe ser tenido en cuenta.

En nuestro caso todo el proceso de cuantificación desde el ajuste de los espectros obtenidos hasta la aplicación de las correcciones ZAF fueron realizadas utilizando el *software* AZtec de la empresa *Oxford*. Los estándares utilizados fueron un sustrato de GaAs y una muestra de Al de alta pureza cuya superficie pulimos a espejo. El pulido fue mecánico utilizando lijas de tamaño de grano decreciente hasta P4000 y finalizado con pasta de pulir de diamante con un tamaño de partículas de  $0.25\ \mu\text{m}$ .

Todas las mediciones fueron realizadas en un SEM con una columna Zeiss Gemini 2 y un sistema de análisis EDS Oxford con un detector X-Max<sup>N</sup>-80. La energía del haz fue de 5 keV y la distancia de trabajo de 5 mm.



**Figura 4.12:** Espectros de EDS para las muestras M1 y M4 y los correspondientes ajustes. El inset muestra como el ajuste sobrestima la intensidad del pico de Al para la muestra M1.

La figura 4.12 muestra los espectros obtenidos para las muestra M1 y M4. Se muestra también una ampliación de la zona correspondiente al pico de Al para la muestra M1

donde se puede ver la sobrestimación de la intensidad en el ajuste.

Para cada muestra se tomaron espectros en al menos 3 puntos. La variación de composición entre distintos puntos de la muestra siempre fue menor al 1 %. Los resultados obtenidos por EDS para la composición de la serie de muestras se presentan en la tabla 4.3.

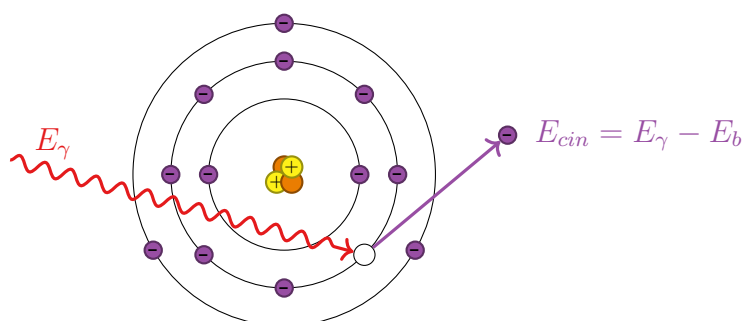
**Tabla 4.3:** Valores de composición obtenidos por EDS

Muestra	fracción molar de Al
M1	$0.09^{+0.01}_{-0.03}$
M2	$0.19 \pm 0.02$
M3	$0.27 \pm 0.02$
M4	$0.36 \pm 0.02$
M5	$0.46 \pm 0.02$

El error asimétrico reportado para la muestra M1 se debe a la sobrestimación observada en el ajuste de la intensidad del pico de Al en la medición de la muestra M1. Este problema pone en evidencia una de las desventajas para la utilización de EDS en este sistema material en composiciones bajas. Esto se debe a que los picos de Al y As están separados por una diferencia de energía comparable a la resolución del detector de EDS y que el fondo continuo de rayos X dificulta el ajuste.

#### 4.3.4. XPS

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) es una técnica para determinación directa de la abundancia de las distintas especies atómicas presentes en una muestra.



**Figura 4.13:** Representación esquemática del proceso de emisión de un fotoelectrón.

XPS consiste fundamentalmente en incidir sobre una muestra con un haz de rayos X de energía  $E_\gamma$  y analizar la energía de los electrones emitidos. El proceso de emisión

de un fotoelectrón está esquematizado en la figura 4.13. La energía cinética del electrón saliente  $E_{cin}$  cumplirá:

$$E_{cin} = E_{\gamma} - E_b, \quad (4.17)$$

donde  $E_b$  es la energía de ligadura. De esta manera si medimos la energía del electrón saliente y conocemos la energía del haz de rayos X podemos determinar la composición de la muestra comparando las energías de los picos obtenidos con tablas de energías de ligadura atómica.

Al igual que EDS, XPS puede utilizarse de manera cualitativa para determinar qué elementos componen una muestra o de manera cuantitativa para determinar la composición. La principal diferencia con EDS es que XPS es una técnica superficial. Si bien el haz de rayos X puede penetrar distancias de micrones dentro de una muestra, los electrones detectados serán aquellos que puedan escapar de la muestra y llegar al analizador. Debido a esto, la información de composición en XPS proviene de una profundidad del orden del camino libre medio inelástico de los fotoelectrones, típicamente en el orden de algunos pocos nanómetros.

Los electrones emitidos que logran escapar de la muestra luego de perder energía por un evento de dispersión inelástica contribuyen a la señal de fondo del espectro. Esto pasa con casi todos los electrones emitidos a profundidades mayores a  $\sim 10$  nm. Por lo tanto, los electrones con energías discretas que forman los picos del espectro corresponden a electrones emitidos en una región muy cercana a la superficie.

En XPS se usa la notación espectroscópica para nombrar los estados atómicos. En esta notación se utiliza un número que es igual al número cuántico principal seguido de una letra que determina el momento angular orbital (s,p,d,f para  $l = 0, 1, 2, 3$ ). El valor del momento angular total puede utilizarse como un subíndice a continuación para poder diferenciar el desdoblamiento debido a la interacción spin órbita. Por ejemplo el nivel 2p tiene 2 niveles energéticos provenientes de la interacción spin órbita referidos como  $2p_{1/2}$  y  $2p_{3/2}$ .

Para poder obtener valores de composición a partir de un espectro de XPS es necesario entender qué determina la intensidad de fotoelectrones para cada nivel detectado. Para esto supongamos que tenemos un medio uniforme con átomos X,Y, etc. Suponemos además que el analizador se encuentra ubicado formando un ángulo  $\theta$  respecto de la normal a la superficie y subtiende un ángulo sólido  $\Delta\Omega$ . Consideremos primero la contribución al número de cuentas por unidad de tiempo de un solo átomo de elemento X al pico de electrones correspondientes al estado con números cuánticos principal  $n$  y momento angular  $l$ :

$$dN_{X-nl} = F\Delta\Omega \frac{d\sigma_{X-nl}}{d\Omega}, \quad (4.18)$$

donde  $dN_{X-nl}$  es el número de detecciones por unidad de tiempo y  $F$  es el flujo incidente

de fotones. Esto se desprende directamente de la definición de sección eficaz diferencial  $d\sigma_{X-nl}/d\Omega$ .

Si ahora consideramos la contribución de una capa de espesor diferencial  $dz$  del material en cuestión:

$$dN_{X-nl} = F\Delta\Omega \frac{d\sigma_{X-nl}}{d\Omega} \times (\rho_X A dz), \quad (4.19)$$

donde  $\rho_X$  es la densidad volumétrica de átomos del elemento X y  $A$  es el área iluminada por el haz de fotones.

Ahora vamos a considerar una capa de espesor diferencial igual a la anterior pero que no está aislada sino que se encuentra a una profundidad  $z$  dentro del material. Vamos a contar aquellos electrones que logren escapar del material sin sufrir eventos de dispersión inelástica que cambien su energía. En este caso tenemos:

$$dN_{X-nl} = F\Delta\Omega \frac{d\sigma_{X-nl}}{d\Omega} \times (\rho_X A dz) \times e^{-z/\cos\theta\lambda(E_{X-nl})}, \quad (4.20)$$

donde  $z/\cos\theta$  es el camino recorrido por el electrón dentro del material y  $\lambda(E_{X-nl})$  es el camino libre medio inelástico para electrones de energía  $E_{X-nl}$ .

El último ingrediente necesario para calcular la intensidad total medida es la transmisión del analizador. Esto se debe a que la eficiencia  $T$  del analizador utilizado depende de la energía de los electrones. Agregando este factor tenemos:

$$dN_{X-nl} = F\Delta\Omega \frac{d\sigma_{X-nl}}{d\Omega} \times (\rho_X A dz) \times e^{-z/\cos\theta\lambda(E_{X-nl})} \times T(E_{X-nl}). \quad (4.21)$$

La intensidad total detectada por unidad de tiempo de electrones del estado  $nl$  de átomos del elemento X se encuentra integrando:

$$N_{X-nl} = F\Delta\Omega \frac{d\sigma_{X-nl}}{d\Omega} \times (\rho_X A) \times T(E_{X-nl}) \times \int_0^\infty e^{-z/\cos\theta\lambda(E_{X-nl})} dz \quad (4.22)$$

$$= (F\Delta\Omega A \cos\theta) \times \left[ \frac{d\sigma_{X-nl}}{d\Omega} \times \lambda(E_{X-nl}) \times T(E_{X-nl}) \right] \times \rho_X. \quad (4.23)$$

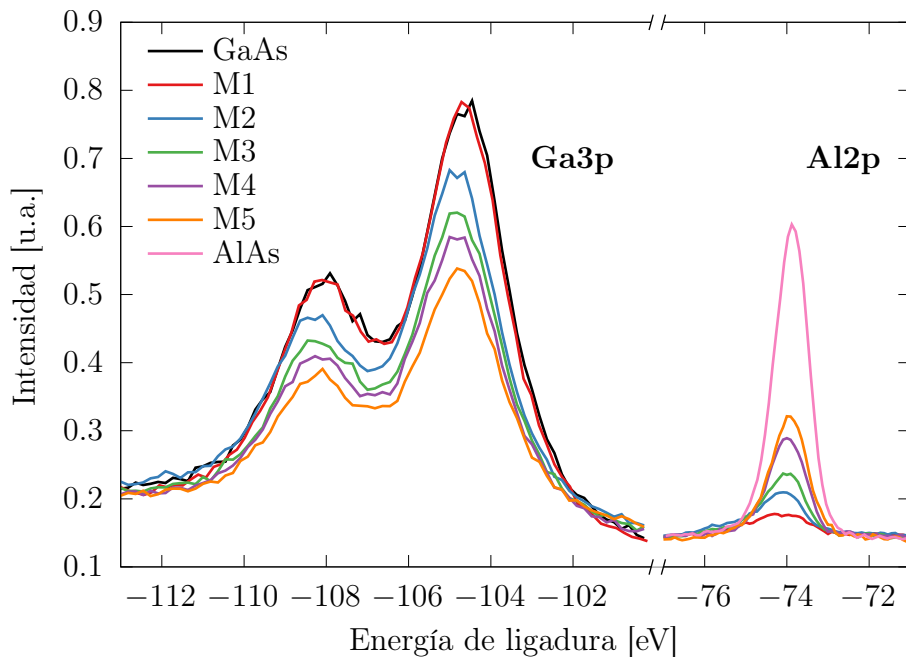
El resultado final muestra que la intensidad de un dado pico es proporcional a la densidad volumétrica del elemento correspondiente multiplicada por dos factores: el primero depende del diseño del experimento y es común para todos los estados y especies atómicas. El segundo es un factor de sensibilidad del átomo y nivel del cual proviene el electrón:

$$N_{X-nl} = (F\Delta\Omega A \cos\theta) \times S_{X-nl} \times \rho_X. \quad (4.24)$$

La concentración relativa de dos elementos proviene entonces del cociente de intensidades características corregidas por las sensibilidades correspondientes:

$$\frac{\rho_X}{\rho_Y} = \frac{N_{X-nl}/S_{X-nl}}{N_{Y-n'l'}/S_{Y-n'l'}}. \quad (4.25)$$

La principal dificultad y fuente de errores de la cuantificación de las mediciones de XPS proviene de los factores de sensibilidad. Como ya vimos, este factor está compuesto por tres parámetros de origen distinto y que deben ser determinados independientemente. Por un lado involucra la física de producción de fotoelectrones a través de la sección eficaz correspondiente para cada elemento y nivel. Por otro lado, depende también de los procesos de interacción de los fotoelectrones producidos con el material de la muestra a través del camino libre medio inelástico. Finalmente la transmisión del analizador para cada una de las energías discretas involucradas introduce una dependencia en el instrumento utilizado. La determinación de estos factores limita la precisión en la determinación de composición. Dependiendo del material y de la calibración del equipo los errores en composición en XPS pueden ser desde aproximadamente 5 % en el mejor de los casos, hasta 20 % o 30 %.



**Figura 4.14:** Detalle de los picos correspondientes a los estados Ga3p y Al2p de los espectros de XPS. Se muestran también los espectros de GaAs y AlAs. La escala vertical está normalizada para tener la misma intensidad en el pico de As3p en todos los espectros.

Realizamos mediciones de XPS sobre nuestra serie de muestras en colaboración con el grupo de Física de Superficies del Centro Atómico Bariloche. Estas mediciones fueron llevadas a cabo en condiciones de UHV en el rango de  $10^{-10}$  Torr. Todos los contaminantes de la superficie fueron removidos a través de un bombardeo de Ar con

energía de 1 keV. Los espectros fueron adquiridos usando fotones monocromáticos de Al-K $_{\alpha}$  (1486.71 eV) incidiendo a 55° de la normal. Los fotoelectrones en emisión normal fueron analizados con un espectrómetro de energía de electrones Phoibos 150 (SPECS GmbH). La figura 4.14 muestra en detalle las regiones de los espectros medidos correspondientes a los picos de los estados Ga3p y Al2p. Se muestran también los mismos picos para GaAs y AlAs respectivamente. Los espectros están normalizados para tener la misma intensidad para el pico de As3p. Se observa que a medida que la concentración de Al aumenta la intensidad del pico Al2p crece y la del pico Ga3p disminuye como es esperado.

Las mediciones de GaAs y AlAs permiten independizarse de los factores de sensibilidad. Un pedazo de oblea fue utilizado para la medición de GaAs y la muestra de referencia R2 para AlAs. En este último caso la capa de 10 nm de GaAs de cobertura fue removida por *sputtering* para exponer la capa de AlAs.

A continuación explicaremos el procedimiento seguido para determinar la composición utilizando las mediciones sobre GaAs y AlAs. A partir del espectro de XPS de GaAs puro, calculamos el cociente de intensidades del pico correspondiente a los estados As3p y Ga3p. Dado que esta muestra es completamente estequiométrica, podemos utilizar la ecuación (4.25) para determinar el cociente de factores de sensibilidad para electrones de estos dos estados:

$$\frac{S_{Ga-3p}}{S_{As-3p}} = \frac{\rho_{Ga}}{\rho_{As}} \times \frac{N_{As-3p}}{N_{Ga-3p}} = \frac{N_{As-3p}}{N_{Ga-3p}} \quad (4.26)$$

El mismo proceso fue aplicado para la muestra de AlAs, en este caso utilizando los picos correspondientes a los estados As3p y Al2p:

$$\frac{S_{Al-2p}}{S_{As-3p}} = \frac{\rho_{Al}}{\rho_{As}} \times \frac{N_{As-3p}}{N_{Al-2p}} = \frac{N_{As-3p}}{N_{Al-2p}} \quad (4.27)$$

Estos cocientes de sensibilidades pueden ser utilizados para obtener la concentración relativa de Ga y Al relativas a As ( $\rho_{Ga}/\rho_{As}$  y  $\rho_{Al}/\rho_{As}$ ) en los espectros medidos para las muestras de composición desconocida. Una vez obtenidos estos cocientes podemos obtener la fracción molar de Al en la muestra:

$$x = \frac{\rho_{Al}}{\rho_{Al} + \rho_{Ga}}. \quad (4.28)$$

Los resultados de composición obtenidos por XPS se presentan en la tabla 4.4. Al utilizar este procedimiento nos independizamos de la necesidad de calcular los factores de sensibilidad. Sin embargo estamos introduciendo una aproximación debido a que dentro de los factores de sensibilidad está incluido el camino libre medio inelástico

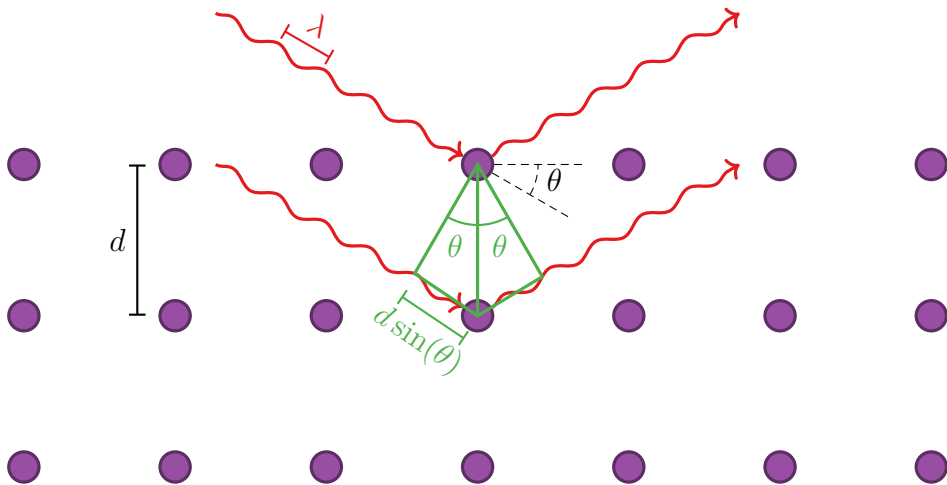
electrónico  $\lambda$  que depende del material. Al utilizar los cocientes de factores de sensibilidad obtenidos para GaAs y AlAs en muestras de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  estamos suponiendo  $\lambda$  constante para todos los valores de composición. De todas maneras debido a la gran similitud estructural de estos materiales esta aproximación es razonable.

**Tabla 4.4:** Composición obtenida por XPS

Sample	Al mole fraction
M1	$0.12 \pm 0.03$
M2	$0.23 \pm 0.04$
M3	$0.28 \pm 0.04$
M4	$0.38 \pm 0.05$
M5	$0.46 \pm 0.05$

#### 4.3.5. HRXRD

La difracción de rayos X es una de las técnicas de caracterización estructural más utilizada en la ciencia de materiales. Esta técnica puede utilizarse para estudiar muestras muy diversas (sólidos cristalinos, películas delgadas, sólidos amorfos, líquidos, etc.) y obtener un gran número de propiedades estructurales de las mismas. De todas maneras, en este trabajo nos vamos a centrar en una aplicación particular de esta técnica que puede ser utilizada para estudiar estructuras epitaxiales sobre sustratos monocristalinos. En esta sección mostraremos como la difracción de rayos X de alta resolución (HRXRD, por sus siglas en inglés) puede ser utilizada para la determinación de composición en muestras de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ .



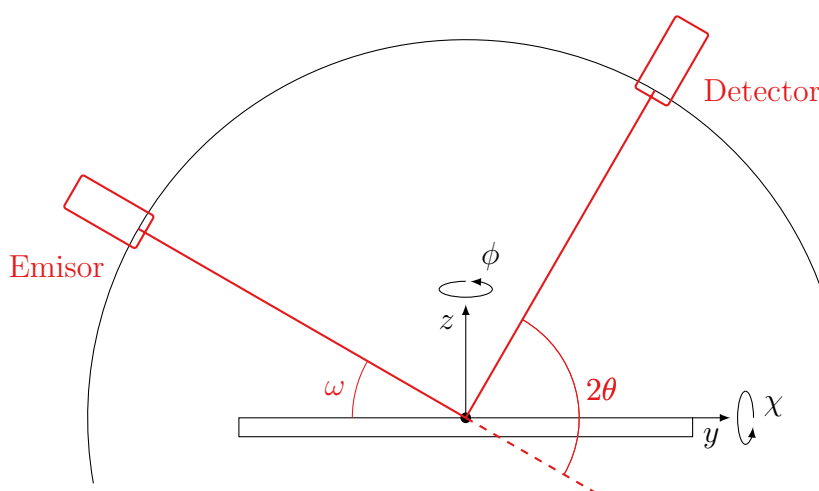
**Figura 4.15:** Representación esquemática de la difracción de un haz de rayos X de longitud de onda  $\lambda$  producida por un monocristal de parámetro de red  $d$ .



La técnica de difracción de rayos X consiste esencialmente en iluminar una muestra con un haz de rayos X y observar el patrón de difracción generado. El caso más simple es el de una muestra monocristalina como la esquematizada en la figura 4.15. Llamaremos  $\theta$  al ángulo formado entre la dirección del haz incidente y los planos cristalinos y  $d$  a la distancia entre dichos planos. Si bien el haz penetra en la muestra, parte del mismo es reflejado en cada uno de los planos cristalinos. La diferencia de camino recorrido entre los rayos X reflejados en dos planos sucesivos será igual a  $2d \sin \theta$ . Cuando esta diferencia de camino es igual a un número entero de longitudes de onda se produce interferencia constructiva entre los haces reflejados en todos los planos. Para una dada longitud de onda  $\lambda$  esta condición se cumplirá para ciertos ángulos  $\theta$  dando lugar a la ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (4.29)$$

La figura 4.16 muestra la geometría utilizada en nuestros experimentos de difracción de rayos X. El equipo permite mover la muestra en la dirección vertical  $z$ . El portamuestras utilizado se conoce como cuna de Euler y permite variar los ángulos  $\phi$  y  $\chi$ . Finalmente, el equipo permite girar el tubo emisor de rayos X y el detector de manera solidaria o independiente para variar los ángulos  $\omega$  y  $\theta$ .



**Figura 4.16:** Geometría de las mediciones de HRXRD.

Uno de los experimentos típicos de difracción de rayos X consiste en colocar el emisor y el detector en posiciones simétricas respecto de la vertical y hacerlos rotar en sentido opuesto de tal manera de barrer el ángulo  $\theta$ . Este tipo de medición se conoce normalmente con el nombre de *scan  $\theta$ - $2\theta$*  o *scan  $\omega$ - $2\theta$* . El perfil de intensidades obtenido como función del ángulo de difracción es denominado difractograma. Utilizando la ecuación (4.29) podemos determinar la distancia entre planos atómicos de una muestra a partir de los ángulos correspondientes a los máximos de intensidad del difractograma obtenido. Si la muestra es monocristalina o con capas pseudomórficas en este tipo de

mediciones sólo veremos difracción correspondiente a familias de planos paralelos a la vertical.

En nuestro caso queremos determinar la composición de muestras de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  crecidas epitaxialmente sobre GaAs. La idea consiste en realizar un *scan*  $\theta$ - $2\theta$  que nos permita ver un pico de difracción correspondiente a familias de planos de la muestra y uno del sustrato. La separación angular de estos picos está determinada por la composición de la muestra.

El parámetro que controla la diferencia angular de los picos de difracción correspondientes a las reflexiones (00n) de la muestra y el sustrato es  $\Delta d/d$ . Como vimos en la sección 1.3.1, la ecuación (1.23) nos dice que este parámetro está determinado por la diferencia de parámetros de red de los materiales *bulk* y el coeficiente de Poisson del  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Esta relación nos permite extraer el valor de composición a partir de las mediciones de difracción de rayos X. Cabe notar que esta deformación hará que el  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  crecido epitaxialmente sobre GaAs tenga una celda ligeramente tetragonal.

En nuestras mediciones vamos a estar interesados en los picos de difracción correspondientes a los planos (004) de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  y GaAs, que es la familia de planos más comúnmente reportada en la literatura. Debido a que las distancias interplanares de estas familias de planos son proporcionales a los parámetros de red, la ecuación (1.23) sigue siendo válida si reemplazamos  $d$  por la distancia interplanar  $d_{004}$ .

Para calcular la diferencia angular generada por una pequeña diferencia en parámetro de red podemos hacer una expansión de Taylor a primer orden en la ley de Bragg 4.29:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \implies \Delta d \approx -\frac{\lambda \cos \theta}{2 \sin^2 \theta} \Delta \theta \quad (4.30)$$

$$\Delta \theta \approx -\tan \theta \times \frac{\Delta d}{d} \quad (4.31)$$

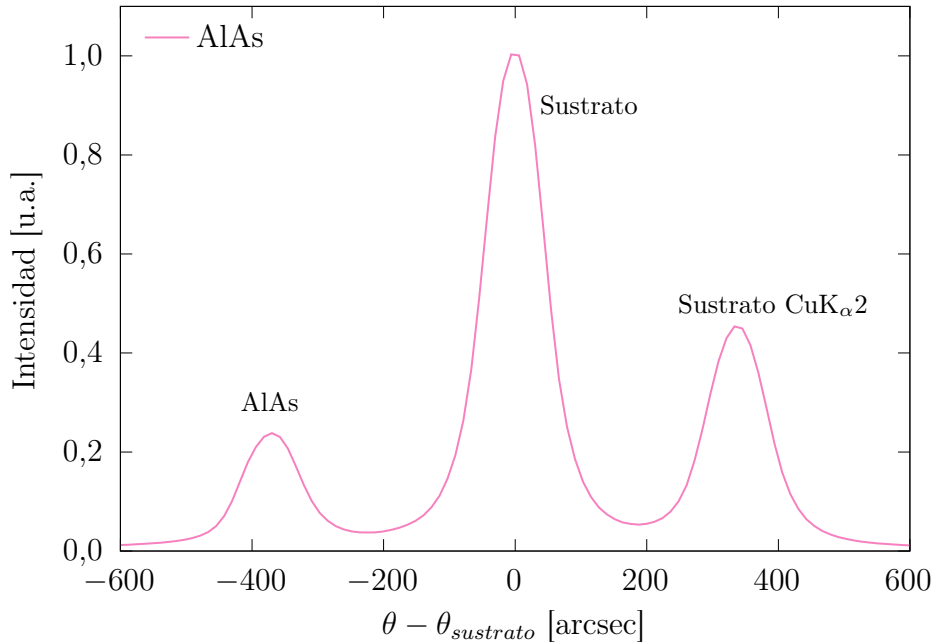
Debido a la pequeña diferencias entre parámetros de red en el sistema material  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  esta aproximación a primer orden es suficiente. Además de esta forma trabajamos directamente con la diferencia angular entre picos y no con el valor absoluto de los ángulos de los picos. Esto lo hace más robusto ante posibles variaciones experimentales como puede ser una pequeña desalineación en la posición vertical de la muestra.

Los últimos ingredientes necesarios para poder determinar la composición a partir de la difracción de rayos X es la dependencia con la composición del parámetro de red y del coeficiente de Poisson del  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . El modelo más simple, conocido como la ley de Vegard, supone una dependencia lineal de estos parámetros con la composición [7]. Si bien este simple modelo ha sido ampliamente utilizado en la literatura para el

sistema material  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  hay evidencias de desviaciones de esta ley. Un ejemplo es el trabajo de Wasilewski *et al.*[62], donde contrastan mediciones de HRXRD con estimaciones de concentración a partir de determinación de los flujos atómicos con un enfoque similar al descrito en el apartado 4.3.2. Observan que los resultados obtenidos no son compatibles si se supone como válida la ley de Vegard. Concluyen entonces que la ley de Vegard no es válida para  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  y deciden corregir la dependencia del parámetro de red con un término cuadrático para lograr una consistencia entre sus mediciones, pero conservan la dependencia lineal en el coeficiente de Poisson. Cabe remarcar que la decisión de corregir solo uno de los parámetros es arbitraria. Otro ejemplo es el trabajo de Gehrsitz *et al.*[63], donde miden composición a través de ICP-AES, fotoluminiscencia y espectroscopía Raman y propiedades elásticas usando dispersión de Brillouin de infrarrojo cercano. También realizan mediciones de HRXRD. Nuevamente los resultados no son compatibles con la ley de Vegard. Concluyen que tanto el parámetro de red como el coeficiente de Poisson deben ser corregidos con un término cuadrático y proponen la siguiente dependencia para la diferencia angular de los picos correspondientes a la reflexión (004) en arcsec:

$$\Delta\theta_{004} = 425.9x - 47x^2. \quad (4.32)$$

Para el caso de AlAs reportan una separación angular de  $\Delta\theta_{004} = (377.9 \pm 2.6)$  arcsec.

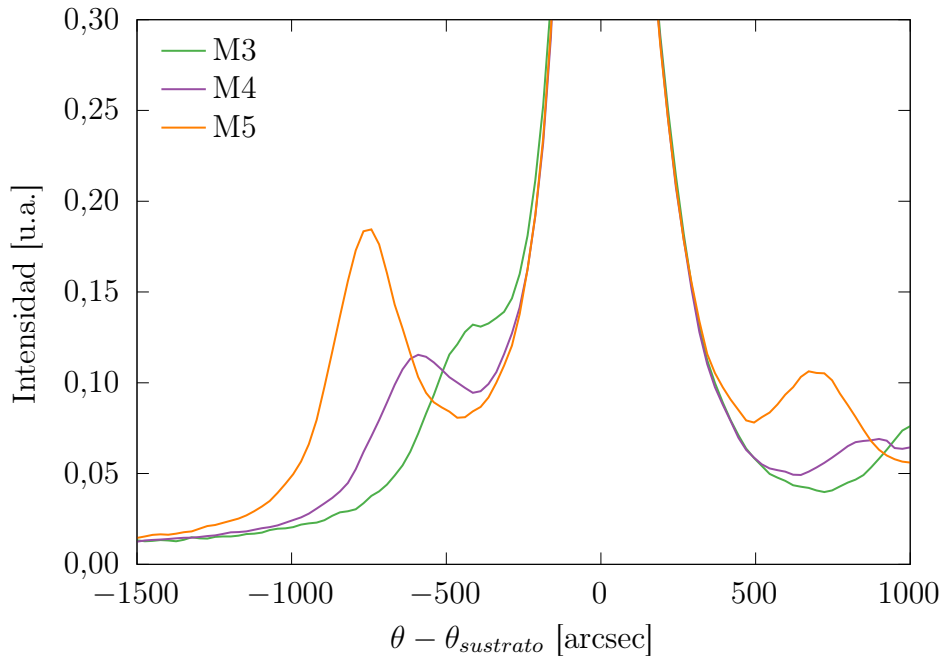


**Figura 4.17:** *Scan  $\theta$ - $2\theta$*  de la reflexión (004) para la muestras de referencia R2 medida en el Centro Atómico Bariloche.

A continuación vamos a presentar las mediciones de difracción de rayos X realizadas para determinación de composición. En primer lugar realizamos mediciones en el

difractómetro Panalytical Empyrean III con radiación de  $\text{Cu K}\alpha_1$  con un colimador de platos paralelos y un detector PIXcel3D disponible en el Centro Atómico Bariloche. Utilizamos como portamuestras la cuna de Euler en una geometría igual a la presentada en la figura 4.16. Para la muestra de AlAs obtuvimos una separación angular de  $\Delta\theta = 375 \pm 3 \text{ arcsec}$ , compatible con el resultado obtenido por Gehrsitz *et al.*[63]. Esta medición se muestra en la figura 4.17 El pico que se observa a la derecha del pico del sustrato corresponde a la fracción del haz proveniente de la línea de emisión  $\text{CuK}\alpha_2$ .

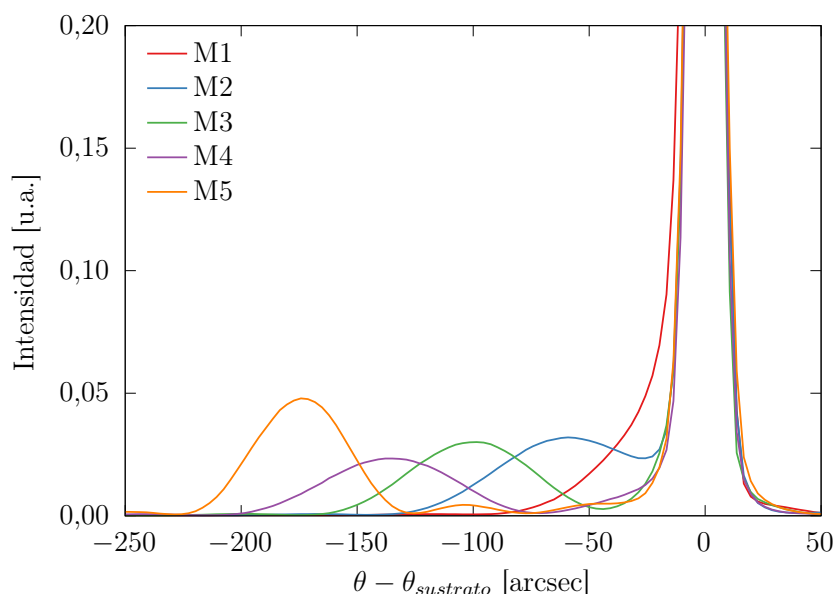
Como puede verse en la figura 4.17 la resolución del instrumento en esta configuración es suficiente para resolver los picos de AlAs y GaAs. Sin embargo, las muestras de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  de nuestra serie de calibración tienen composiciones  $x < 0.5$  dando lugar a diferencias angulares del orden de la mitad o menores a la medida para AlAs. Por ese motivo, en esta configuración, no nos fue posible separar los picos de la reflexión (004) en nuestras muestras y decidimos hacer mediciones de la reflexión (006) que tiene una separación angular mayor. En cualquier caso el problema es que el pico del sustrato es muy intenso y al ensancharse por la resolución del instrumento es imposible resolver los picos de la muestra que están en posiciones angulares cercanas.



**Figura 4.18:** Scans  $\theta$ - $2\theta$  de la reflexión (006) para las muestras M3, M4 y M5, medidas en el Centro Atómico Bariloche. Podemos ver que para la composición de la muestra M3 ya es difícil separar el pico de la muestra del pico del sustrato.

La figura 4.18 muestra *scans*  $\theta$ - $2\theta$  de la reflexión (006) para las muestras M3, M4 y M5. Como podemos ver, incluso en el caso de la reflexión (006), que da lugar a una mayor diferencia angular que la (004), es muy difícil resolver los picos para bajas concentraciones de Al. Sumado al problema de la resolución angular, en esta configuración del equipo el haz de rayos X contiene fotones de la línea  $\text{CuK}\alpha_2$  que produce picos me-

nos intensos pero visibles correspondientes a ángulos ligeramente mayores a los picos principales.

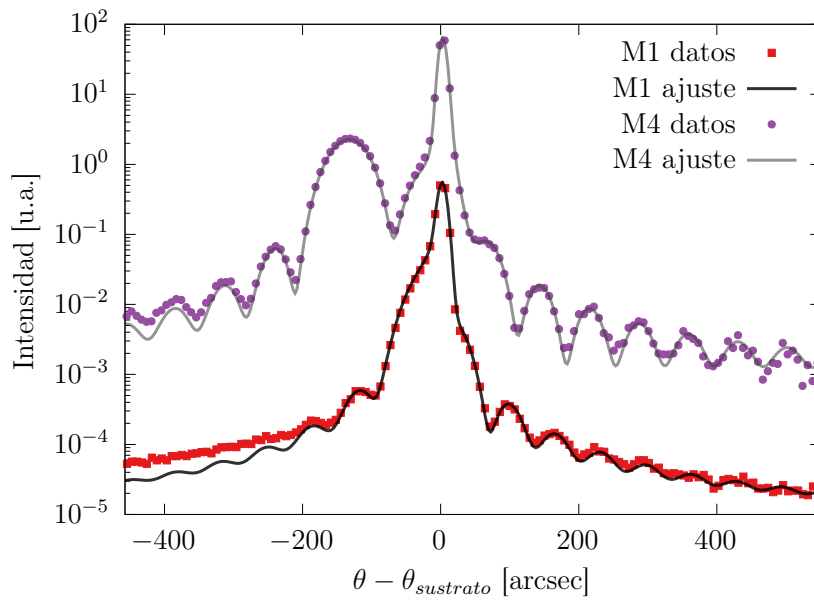


**Figura 4.19:** *Scans*  $\theta$ - $2\theta$  de la reflexión (004) medidas en la Universidad del Sur en la configuración de difracción de rayos X de alta resolución. Podemos ver los picos correspondientes a la muestra son bien resueltos excepto para la muestra M1.

Para poder tener una resolución angular mejor es necesario agregar un monocromador a la óptica incidente del difractómetro y pasar así a lo que se conoce como difracción de rayos X de alta resolución. Estas mediciones las realizamos en colaboración con el Departamento de Física de la Universidad del Sur en Bahía Blanca, en un difractómetro idéntico al ya mencionado pero con la incorporación de un monocromador de 4 cristales de Ge en la óptica incidente. En este caso se logra una resolución angular suficiente para separar los picos de las muestras de los picos del sustrato. Estas mediciones se muestran en la figura 4.19.

Si se observan cuidadosamente estas mediciones presentan una serie de picos de menor intensidad a izquierda y derecha del pico de la muestra. La separación angular de estos picos u oscilaciones está determinada por el espesor de la muestra. Una muestra más fina dará lugar a oscilaciones con una mayor separación angular y una más gruesa dará lugar a oscilaciones con una separación angular menor. Para poder entender por qué aparecen estos picos es necesario utilizar una teoría más completa que describa la interacción de los rayos X con la materia. En particular la reflexión de los rayos X producida en la interfase entre dos materiales distintos. Para poder reproducir estas mediciones y hacer un ajuste que nos permita determinar  $\Delta\theta$  y el espesor para cada una de las muestras utilizamos un software de simulación disponible online. El programa utilizado se llama GID.SL y es parte del sitio web X-ray Server [64] desarrollado por Sergey Stepanov [65]. Este programa hace uso de la teoría dinámica de difracción de

rayos X para el cálculo de los patrones de difracción y permite elegir la geometría del experimento y los materiales a utilizar. La utilización de estas simulaciones para realizar el ajuste es de particular importancia para las muestras de baja concentración para las cuales una determinación directa de la posición del pico es difícil de realizar debido a la superposición con el pico del sustrato. Los resultados del ajuste de los difractogramas correspondientes a las muestras M1 y M4 se presentan en la figura 4.20. La escala vertical logarítmica permite apreciar los picos satélites correspondientes al espesor de la muestra.



**Figura 4.20:** Scans  $\theta$ - $2\theta$  de la reflexión (004) en la configuración de difracción de rayos X de alta resolución para las muestras M1 y M4. Se muestran también los ajustes obtenidos a partir de las simulaciones. El ajuste es muy bueno tanto para los picos del sustrato y la muestra como los picos satélites correspondientes al espesor de la muestra.

Para poder realizar los ajustes escribimos un programa que llena el formulario online y descarga los datos correspondientes variando el espesor de la muestra y la diferencia de parámetro de red entre el sustrato y la muestra. Cuando los parámetros convergen al valor que mejor ajusta nuestra medición podemos calcular el  $\Delta\theta$  y espesor de dicha muestra. Si bien el programa permite utilizar  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  como uno de los materiales, supone como válida la ley de Vegard para calcular sus propiedades. Es por eso que no utilizamos este ajuste para determinar directamente la composición sino que obtenemos sólo  $\Delta\theta$  del ajuste. Utilizando la ecuación (4.32) podemos calcular la composición de cada una de las muestras, presentada en la tabla 4.5.

Tabla 4.5

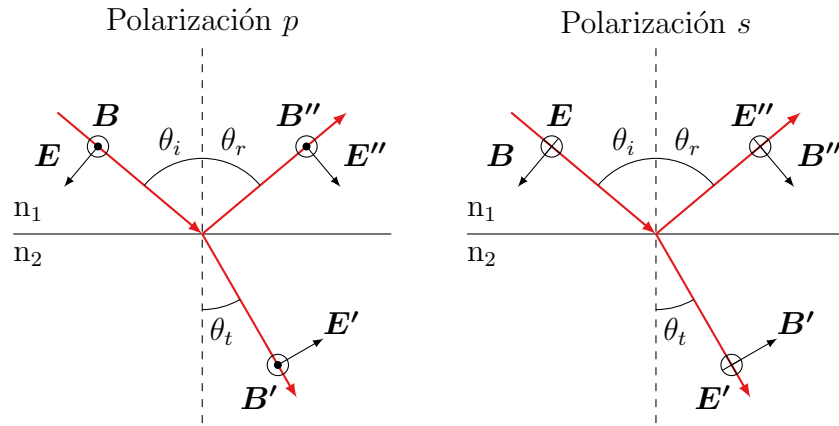
Muestra	$\Delta\theta$ [arcsec]	Fracción molar de Al
M1	$31 \pm 1$	$0.07 \pm 0.01$
M2	$73 \pm 1$	$0.17 \pm 0.02$
M3	$108 \pm 1$	$0.26 \pm 0.02$
M4	$142 \pm 1$	$0.35 \pm 0.02$
M5	$176 \pm 1$	$0.44 \pm 0.03$

Por último, las simulaciones realizadas sirvieron para corroborar que no hay un corrimiento del pico de la muestra debido al espesor. Hay trabajos en la literatura que reportan este efecto para muestras de espesores del orden o menores a 100 nm [66]. Para espesores del orden de 300 nm el cambio es despreciable. Esto lo corroboramos haciendo simulaciones variando el espesor hasta llegar a espesores del orden de 1  $\mu\text{m}$  y no se observa corrimiento del pico de la muestra en este rango de espesores. El efecto si puede ser observado en las simulaciones para muestras de espesores menores a 100 nm.

### 4.3.6. Elipsometría

La técnica de elipsometría espectroscópica de ángulo variable (VASE, por sus siglas en inglés) permite caracterizar las propiedades dieléctricas de una muestra. Para comenzar repasemos la reflexión de una onda electromagnética en la interfase entre dos medios dieléctricos. Consideremos una onda electromagnética polarizada linealmente que incide desde un medio con índice de refracción complejo  $n_1$  sobre la superficie de un medio de índice de refracción complejo  $n_2$  con un ángulo  $\theta_i$  respecto a la normal. Se llama plano de incidencia al plano definido por la dirección de propagación de la onda incidente y la normal a la superficie. Dada una dirección de polarización de la luz arbitraria esta puede descomponerse en las dos componentes mostradas en la figura 4.21. En la polarización  $s$  el campo eléctrico es perpendicular al plano de incidencia, mientras que en la polarización  $p$  el campo eléctrico está contenido en el plano de incidencia. En ambos casos parte de la onda será reflejada especularmente y parte será transmitida.

Podemos definir los coeficientes de reflexión complejos  $r_{s,12}$  y  $r_{p,12}$  como el cociente entre los campos eléctricos reflejado  $\mathbf{E}''$  e incidente  $\mathbf{E}$  en la superficie para los casos de polarización  $s$  y  $p$  respectivamente. Éstos son usualmente llamados coeficientes de Fresnel. Para el simple caso de la interfase entre dos medios semi-infinitos estos coeficientes

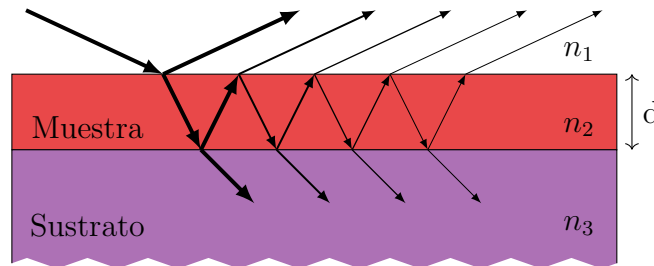


**Figura 4.21:** Reflexión de la luz en la interfase entre dos materiales. En el caso de la polarización  $p$  el campo eléctrico está contenido en el plano de la reflexión mientras que en la polarización  $s$  es perpendicular a este plano.

se pueden calcular de la siguiente manera [67]:

$$r_{p,12} = \frac{E_p''}{E_p} = \frac{n_2 \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_t}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} \quad (4.33)$$

$$r_{s,12} = \frac{E_s''}{E_s} = \frac{n_1 \cos \theta_i - n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} \quad (4.34)$$



**Figura 4.22:** Reflexiones múltiples producidas por la reflexión y refracción de la luz en una muestra que contiene dos interfases entre materiales con distinto índice de refracción.

Consideremos ahora el ejemplo de la reflexión en una película delgada de espesor  $d$  sobre un sustrato que puede suponerse de espesor infinito como se muestra en la figura 4.22. En este caso ocurrirán múltiples reflexiones en las 2 interfases. El cociente entre la amplitud de la onda reflejada resultante y la amplitud de la onda incidente se llama coeficiente total de reflexión y lo designaremos con la letra  $R$ . Este cociente puede calcularse para ambas polarizaciones y los coeficientes resultantes son análogos a los coeficientes de Fresnel. Para el caso de esta muestra el resultado obtenido para



estos cocientes es [67]:

$$R_p = \frac{r_{p,12} + r_{p,23} \exp(-i2\beta)}{1 + r_{p,12}r_{p,23} \exp(-i2\beta)} \quad (4.35)$$

$$R_s = \frac{r_{s,12} + r_{s,23} \exp(-i2\beta)}{1 + r_{s,12}r_{s,23} \exp(-i2\beta)}, \quad (4.36)$$

donde  $\beta$  está definido como:

$$\beta = 2\pi \left( \frac{d}{\lambda} \right) n_2 \cos \theta_2, \quad (4.37)$$

$\lambda$  es la longitud de onda de la luz utilizada y  $\theta_2$  es el ángulo respecto a la normal de la dirección de propagación de la luz en la capa de espesor  $d$ . Por supuesto este mismo cálculo puede generalizarse para una muestra más compleja compuesta por una multicapa de distintos materiales, teniendo en cuenta en cada caso las múltiples reflexiones en cada una de las interfases que componen la muestra.

En la figura 4.21 mostramos la reflexión sobre una superficie de ondas con polarización  $s$  y  $p$ . La onda incidente para las mediciones de elipsometría es una combinación de ambas. Cuando estas ondas son reflejadas ocurre un cambio de fase que no tiene por qué ser el mismo en ambos casos. Llamaremos  $\delta_1$  a la diferencia de fase entre las ondas  $p$  y  $s$  antes de la reflexión y  $\delta_2$  a la diferencia de fase después de la reflexión. Entonces el parámetro:

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2 \quad (4.38)$$

define el cambio de fase introducido por la reflexión y puede tomar valores entre  $-180^\circ$  y  $180^\circ$ . La reflexión introduce también una disminución de la amplitud tanto para ondas  $s$  como  $p$ . Definimos el parámetro  $\Psi$  en término de los coeficientes de reflexión totales  $R_s$  y  $R_p$  tal que

$$\tan \Psi = \frac{|R_p|}{|R_s|}. \quad (4.39)$$

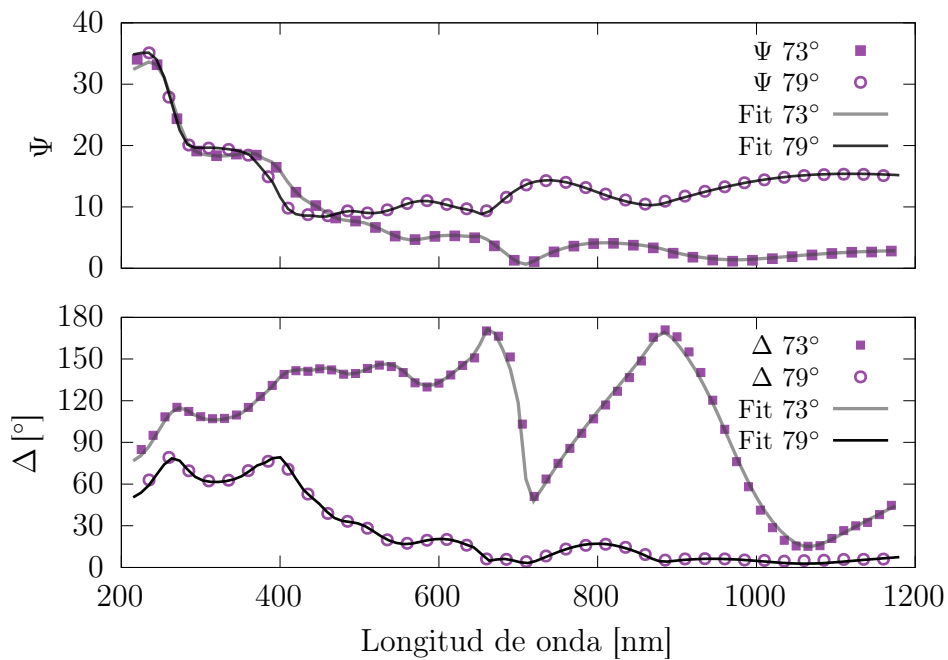
El efecto de  $\Psi$  y  $\Delta$  es tal que una onda polarizada linealmente pasa a estar polarizada elípticamente tras la reflexión en la superficie de una muestra. La técnica de elipsometría mide el cambio de polarización de la luz reflejada en la superficie de una muestra. Este cambio es representado con un número complejo  $\rho$ , definido como:

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\Psi) \exp(i\Delta). \quad (4.40)$$

Un elipsómetro consiste esencialmente en dos bloques, uno antes de la muestra y uno posterior. El primero cuenta con una fuente de luz (sintonizable en longitud de

onda) y algún componente que produzca un estado de polarización conocido. El ejemplo más sencillo sería una lámpara, un monocromador y un polarizador lineal (típicamente alineado a  $45^\circ$  de tal manera de tener una polarización que sea una combinación de la polarización  $s$  y  $p$ ). Esta luz monocromática y con un estado de polarización conocido se refleja sobre la muestra incidiendo con un ángulo que puede variarse. El segundo bloque es el que permite determinar el estado de polarización elíptico de la luz. Si bien hay muchas configuraciones diferentes la más sencilla es utilizar un polarizador que rota continuamente y un detector de intensidad. Analizando la señal temporal obtenida es posible determinar la intensidad y diferencia de fase de las componentes de polarización  $s$  y  $p$  de la luz reflejada.

Para nuestras mediciones utilizamos un elipsómetro J. A. Woollam Variable Angle Spectroscopic Ellipsometer (VASE) del grupo de Fotónica y Optoelectrónica del Centro Atómico Bariloche. Los datos fueron adquiridos a tres ángulos de incidencia ( $73^\circ$ ,  $76^\circ$  y  $79^\circ$ ) y con longitudes de onda entre 215 nm y 1180 nm. Los resultados obtenidos para  $\Psi$  y  $\Delta$  fueron ajustados con el programa *WVASE32* provisto con el elipsómetro.



**Figura 4.23:** Mediciones de elipsometría de la muestra M4. Se presentan los parámetros  $\Psi$  y  $\Delta$  para dos ángulos de incidencia y los correspondientes ajustes.

Para ajustar los datos se genera un modelo de muestra que en este caso consistió en un sustrato de GaAs de espesor infinito, una capa de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  y una capa superficial de óxido. Los parámetros del ajuste fueron el espesor de la capa de óxido, el espesor de la capa de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  y la fracción molar de Al. Los índices de refracción complejos para cada longitud de onda, necesarios para la simulación de  $\rho$ , están incluidos en la base de datos del programa *WVASE32* y están basados en múltiples ajustes realizados en la Universidad de Nebraska-Lincoln (USA).

La figura 4.23 muestra los resultados obtenidos para la medición y el ajuste de la muestra M4 para ángulos de incidencia de  $73^\circ$  y  $79^\circ$ . Los ajustes para las demás muestras son similares y los resultados se resumen en la tabla 4.6. En todos los casos el ajuste es muy bueno en todo el rango de longitudes de onda. Además la posibilidad de medir a distintos ángulos de incidencia y en un amplio rango de longitudes de onda le brinda consistencia y robustez al ajuste realizado. Los errores reportados tienen en cuenta el error del ajuste así como también efectos sistemáticos debido a posible problemas de alineación de la muestra. Esto fue corroborado haciendo mediciones independientes en días distintos. La consistencia de los valores obtenidos para el espesor de la muestra comparados con los presentados en la tabla 4.1 sirve como corroboración independiente del ajuste.

**Tabla 4.6:** Composición y espesores obtenidos por elipsometría

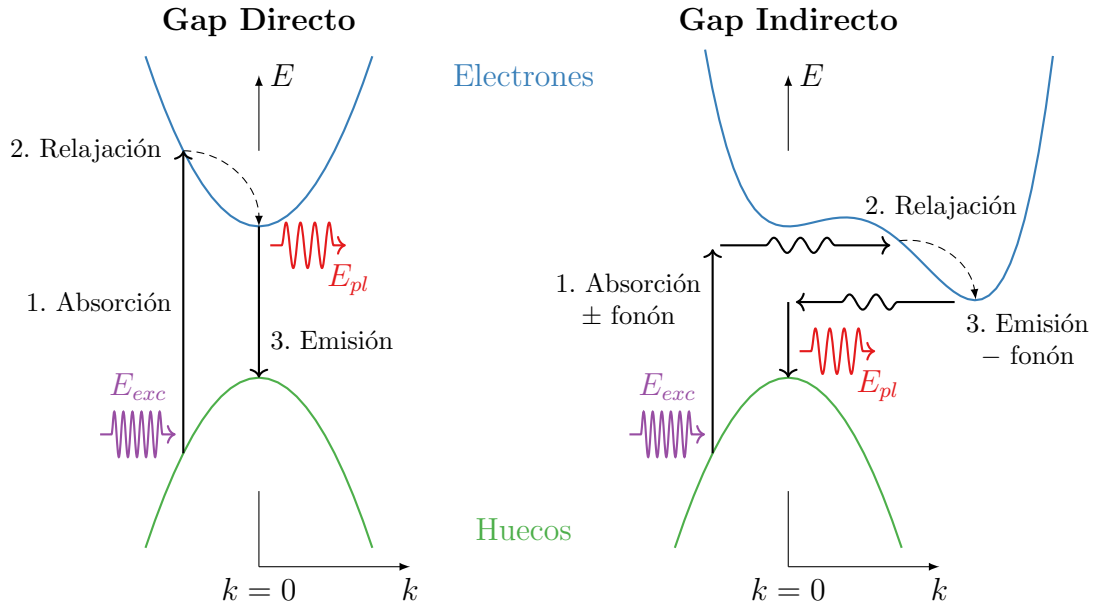
Muestra	Fracción molar de Al	Espesor [nm]
M1	$0.070 \pm 0.007$	$290 \pm 5$
M2	$0.175 \pm 0.013$	$275 \pm 3$
M3	$0.257 \pm 0.008$	$289.9 \pm 1.2$
M4	$0.356 \pm 0.010$	$266.3 \pm 1.4$
M5	$0.461 \pm 0.009$	$379.4 \pm 1.2$

Esta técnica tiene una buena sensibilidad en composición y es fácil de utilizar. Sin embargo, la desventaja que presenta respecto a otras técnicas es que los resultados obtenidos son tan buenos como los datos originales contenidos en la base de datos de índices de refracción. En los resultados presentados no se incluyen posibles errores sistemáticos asociados a esto dado que la base de datos utilizadas no provee esta información.

### 4.3.7. Fotoluminiscencia

La segunda técnica de caracterización óptica que utilizamos es la de fotoluminiscencia (PL). Esta técnica consiste en iluminar la muestra con luz de energía suficientemente grande como para generar pares electrón-hueco y analizar el espectro de emisión.

La figura 4.24 muestra el proceso de emisión de fotoluminiscencia para materiales semiconductores de *gap* directo e indirecto. En el caso de *gap* directo el proceso comienza con la absorción de fotones de excitación cuya energía  $E_{exc}$  es mayor a la energía del *gap*  $E_g$  generando pares electrón-hueco en el material. Estos pares electrón-hueco relajan a través de decaimientos no radiativos hasta llegar al fondo de la banda adquiriendo una distribución de quasi-equilibrio térmico. Esto ocurre porque generalmente



**Figura 4.24:** Representación esquemática del proceso de fotoluminiscencia para los casos de materiales con *gap* directo e indirecto

el tiempo característico de estos procesos no radiativos es más corto que el de recombinación radiativa. Posteriormente estos pares e-h se recombinan emitiendo fotones cuya energía corresponde aproximadamente a la energía del *gap* semiconductor. Debido al proceso de termalización intermedio, el espectro de emisión no depende de la energía de los fotones de excitación sino de la estructura de bandas y niveles energéticos de la muestra.

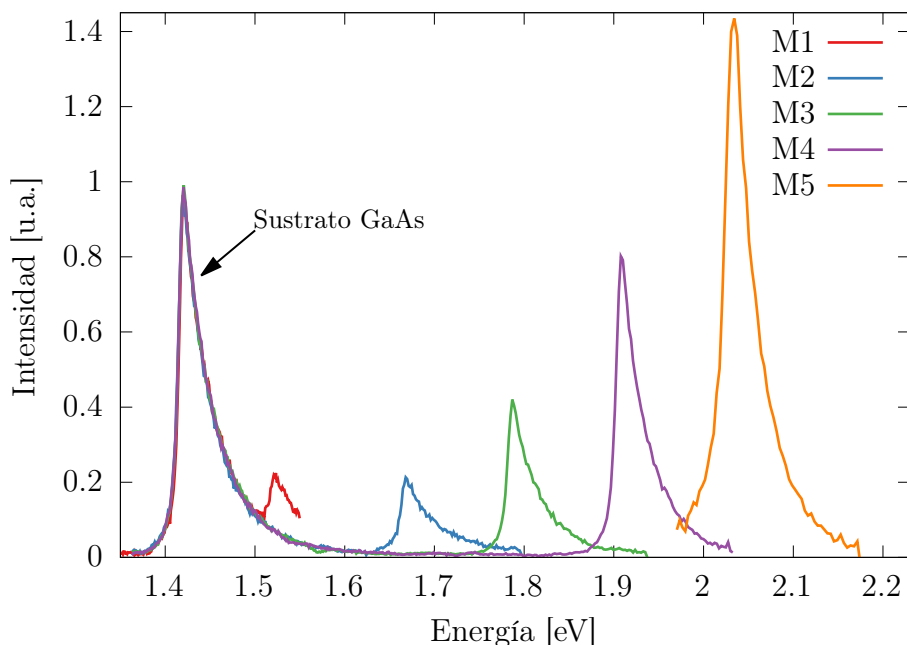
Para un semiconductor de *gap* directo de energía  $E_g$  y distribución térmica de electrones y huecos la forma del espectro de PL puede calcularse como [1]:

$$I_{PL}(E) \propto \begin{cases} (E - E_g)^{1/2} \exp[-(E - E_g)/(k_B T)] & \text{si } E > E_g, \\ 0 & \text{en otro caso.} \end{cases} \quad (4.41)$$

El caso de *gap* indirecto es más complejo debido a que es necesario que los procesos de absorción y emisión sean asistidos por la emisión o absorción de uno o más fonones que garantice la conservación del momento  $k$ . El  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  es un material de *gap* directo para fracciones molares de Al menores a 0.45 [3], el cual es nuestro caso.

Los experimentos de fotoluminiscencia fueron llevados a cabo en varias condiciones: a temperatura ambiente y de nitrógeno líquido, excitando con un láser de 514 nm (láser de Ar-ion) y 633 nm (láser de He-Ne) y usando una lente macro o un objetivo microscopio para excitar y colectar la luz emitida. En todos los casos la potencia se mantuvo suficientemente baja para no calentar la muestra. Esto se corroboró observando la energía y la forma del pico de fotoluminiscencia de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  como función de la potencia. Los espectros fueron adquiridos usando un espectrómetro triple *Jobin Yvon*

*T64000* para los experimentos con lente macro y un espectrómetro micro-confocal *Horiba Scientific LabRAM HR Evolution* para los experimentos con el objetivo microscopio. Ambos espectrómetros están equipados con detectores CCD multicanal ( $256 \times 1024$  pixels) de alta eficiencia enfriados con nitrógeno líquido. En todos los experimentos, los espectros adquiridos cubren tanto el pico correspondiente a  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  como el pico de GaAs correspondiente al sustrato.



**Figura 4.25:** Espectros de fotoluminiscencia para las 5 muestras a temperatura ambiente. La intensidad está normalizada utilizando el pico correspondiente al sustrato de GaAs

La figura 4.25 presenta un ejemplo de espectros de fotoluminiscencia obtenidos para la serie de muestras. Se observa claramente una marcada dependencia de la energía del pico de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  con composición. En este caso la excitación fue realizada con un láser de 514 nm a una potencia de 25 mW, enfocado en un punto de  $50 \mu\text{m}$  de diámetro por una lente de 10 cm de distancia focal. Para cada espectro la energía de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  y GaAs fue obtenida ajustando un perfil Voigt al lado de baja energía de los picos. El valor absoluto de la energía de los picos tiene pequeñas variaciones entre distintas mediciones debido a pequeños cambios en la temperatura de la muestra. Pequeñas diferencias en la calibración de ambos espectrómetros, que también son afectados por cambios en temperatura, contribuyen a estas variaciones. De todas maneras, la diferencia de energía entre el pico de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  y GaAs es estable, dentro de la resolución experimental y los errores de ajuste, dependiendo solo de la temperatura de la muestra y no de la energía del láser, potencia ni configuración macro/micro.

La tabla 4.7 muestra que existe una fuerte dependencia de la energía del pico de fotoluminiscencia de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  con la fracción molar de Al y esta dependencia puede medirse con gran precisión. De todas maneras, para traducir esta dependencia

**Tabla 4.7:** Energía del pico de fotoluminiscencia de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  de cada muestra referido al pico de GaAs del sustrato (ver texto para más detalles). RT: Temperatura ambiente, LN: Temperatura de nitrógeno líquido. Fracción molar de Al calculada a partir de: C91: Chang *et al.* (1991) [45], R03: Robins *et al.* (2003) [52]

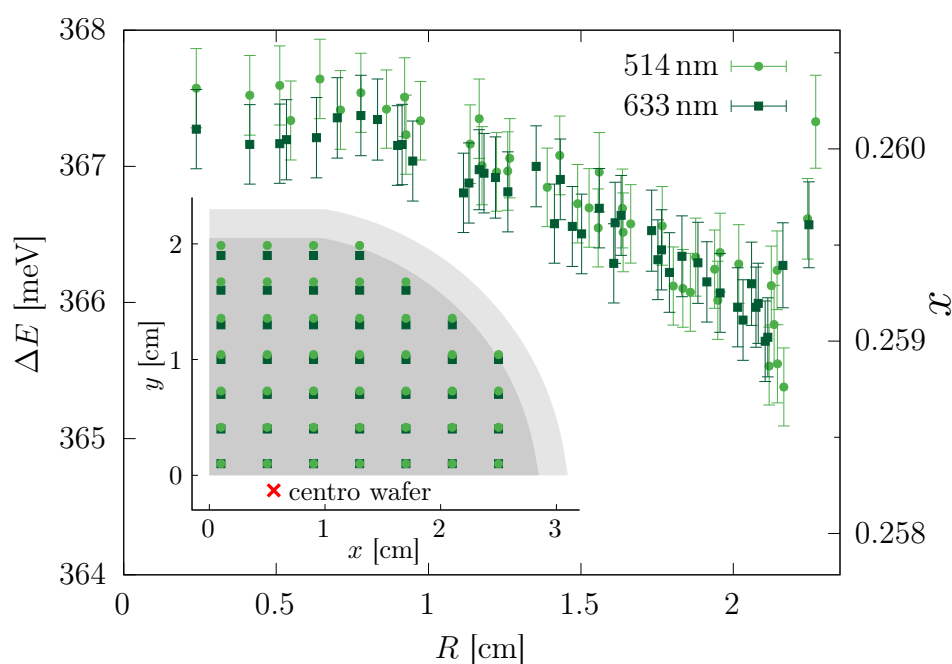
Muestra	Temp.	Pico AlGaAs [meV]	Fracción molar de Al		
			C91	R03	Promedio
M1	RT	$101.1 \pm 0.2$	$0.0710 \pm 0.0005$	$0.0721 \pm 0.0005$	$0.0716 \pm 0.0006$
	LN	$103.3 \pm 0.3$	$0.0716 \pm 0.0006$		
M2	RT	$248.7 \pm 0.6$	$0.1746 \pm 0.0013$	$0.1774 \pm 0.0012$	$0.1761 \pm 0.0014$
	LN	$252.5 \pm 0.3$	$0.1750 \pm 0.0013$		
M3	RT	$367.2 \pm 0.2$	$0.2578 \pm 0.0018$	$0.2620 \pm 0.0017$	$0.260 \pm 0.002$
	LN	$373.9 \pm 0.3$	$0.2591 \pm 0.0019$		
M4	RT	$487.9 \pm 0.4$	$0.343 \pm 0.002$	$0.348 \pm 0.002$	$0.346 \pm 0.003$
	LN	$497.2 \pm 0.3$	$0.345 \pm 0.002$		
M5	RT	$613.2 \pm 0.2$	$0.430 \pm 0.003$	$0.437 \pm 0.003$	$0.434 \pm 0.003$

en el valor de fracción molar es necesario utilizar una calibración externa y esto afecta la precisión final de la técnica. Nosotros seleccionamos dos curvas de calibración de la literatura [45, 52]: Chang *et al.* usan microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) como estándar de calibración, Robins *et al.* usan una combinación de RHEED y WDS en un analizador de microsonda electrónica (WDS/EMPA) como su estándar. En ambos casos obtienen una dependencia lineal para la energía del pico de PL con la fracción molar de Al pero con coeficientes ligeramente diferentes. Si modelamos la fracción molar de Al como una función de la diferencia de energías de los picos,

$$x = \alpha(E_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}} - E_{\text{GaAs}}), \quad (4.42)$$

tenemos  $\alpha = (0.7134 \pm 0.0046) \text{ eV}^{-1}$  para Robins *et al.* a temperatura ambiente y  $\alpha = 0.693 \text{ eV}^{-1}$  y  $0.702 \text{ eV}^{-1}$  para Chang *et al.* a nitrógeno líquido y temperatura ambiente respectivamente. Dado que estos últimos no reportan errores para sus coeficientes decidimos asignarles arbitrariamente un error conservador de  $0.005 \text{ eV}^{-1}$  (5 veces el valor del último dígito significativo).

Los resultados de aplicar estos modelos a nuestros datos se presentan en las últimas columnas de la tabla 4.7. Se puede ver que los resultados obtenidos usando las curvas de Chang *et al.* son autoconsistentes cuando se comparan las dos temperaturas y ambas referencias dan valores de composición ligeramente fuera de sus respectivas barras de error a temperatura ambiente. Nuestra mejor estimación de la composición para esta técnica es un promedio pesado de ambos valores con una incerteza suficientemente grande para incluir ambos modelos de ajuste.



**Figura 4.26:** Diferencia de energía entre los picos de fotoluminiscencia de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  y sustrato de GaAs a temperatura ambiente como función de la distancia al centro de la oblea para la muestra M3. El eje a la derecha muestra la fracción molar de Al derivada usando la calibración promedio descrita en el texto. El recuadro muestra la posición de los puntos en el cuarto de oblea en el cual se realizaron las mediciones

Las características de esta técnica permiten realizar un mapeo de la composición de las muestras a lo largo de la oblea completa de manera relativamente simple. Con el objetivo de estudiar la homogeneidad de la composición utilizamos un cuarto de oblea de la muestra M3. Realizamos experimentos de fotoluminiscencia a temperatura ambiente con un objetivo 20x con una apertura numérica de 0.3, en una grilla de  $4\text{ mm} \times 3\text{ mm}$  como se muestra en el recuadro de la figura 4.26. Los datos obtenidos son consistentes con un cambio relativo de composición del 0.5 % desde el centro de la muestra hasta el borde. Esto significa un cambio absoluto en fracción molar de Al de 0.0015 para la muestra M3. La fracción molar de Al es ligeramente menor en el borde que en el centro.

Un experimento equivalente en elipsometría da resultados similares pero la dependencia con la distancia al centro es menos clara debido al promedio espacial producido porque la zona iluminada en elipsometría es más grande ( $6\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ ). Para el resto de las muestras se realizó un análisis similar pero sólo midiendo en el centro de la muestra, el borde y una posición intermedia. Los resultados son consistentes con los obtenidos para la muestra M3.

### 4.3.8. Espectroscopía Raman

Las leyes de refracción y reflexión de la luz (que surgen de la conservación de  $\mathbf{k}$ ) explican como la mayor parte de la luz es transmitida o absorbida al atravesar un medio material. Sin embargo una pequeña fracción de la luz es dispersada por inhomogeneidades en el material, que pueden ser estáticas o dinámicas. Defectos en el cristal, como dislocaciones, son estáticos, mientras que fluctuaciones de densidad debidas a la vibración atómica son un ejemplo de inhomogeneidad dinámica. La dispersión inelástica de la luz por vibraciones moleculares fue reportada por primera vez por Raman, lo cual le valió el premio Nobel en 1930 [68]. En la actualidad la dispersión Raman es una de las técnicas espectroscópicas más ampliamente utilizada en el estudio de materiales semiconductores [69].

Consideremos un medio isotrópico infinito con susceptibilidad eléctrica  $\chi$  y un campo eléctrico descrito por una onda plana:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t). \quad (4.43)$$

Este campo inducirá en el medio una polarización  $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ :

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t). \quad (4.44)$$

Su vector de onda y frecuencia son iguales al de la radiación incidente y su amplitud está dada por:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \chi(\mathbf{k}_i, \omega_i) \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \quad (4.45)$$

Si el medio está a temperatura finita, hay fluctuaciones de  $\chi$  inducidas por las vibraciones atómicas. Estas vibraciones en un cristal están cuantificadas en fonones como vimos en la sección 1.2. Los desplazamientos atómicos  $\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t)$  asociados con un fonón pueden escribirse como una onda plana

$$\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \omega_0) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_0 t), \quad (4.46)$$

con vector de onda  $\mathbf{q}$  y frecuencia  $\omega_0$ . Estas vibraciones modifican  $\chi$ . Vamos a considerar que las frecuencias electrónicas que determinan  $\chi$  son mucho mayores que  $\omega_0$ , de tal manera que en cada instante para el problema electrónico los iones pueden considerarse estáticos. En esta aproximación cuasiestática o adiabática,  $\chi$  es una función de  $\mathbf{Q}$ . Normalmente, a temperatura ambiente los desplazamientos debidos a estas vibraciones son pequeñas comparadas con el parámetro de red y esto permite expandir  $\chi$  como una serie de Taylor en  $\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t)$ :

$$\chi(\mathbf{k}_i, \omega_i, \mathbf{Q}) = \chi_0(\mathbf{k}_i, \omega_i) + (\partial\chi/\partial\mathbf{Q})_0 \mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) + \dots, \quad (4.47)$$



donde  $\chi_0$  denota la susceptibilidad en ausencia de fluctuaciones. El segundo término es la susceptibilidad inducida por la vibración de la red  $\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t)$ . Sustituyendo 4.47 en 4.45 podemos expresar la polarización del medio en presencia de vibraciones atómicas como:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) = \mathbf{P}_0(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}), \quad (4.48)$$

donde

$$\mathbf{P}_0(\mathbf{r}, t) = \chi_0(\mathbf{k}_i, \omega_i) \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \quad (4.49)$$

es la polarización vibrando en fase con la onda electromagnética incidente y

$$\mathbf{P}_{ind}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) = (\partial\chi/\partial\mathbf{Q})_0 \mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \quad (4.50)$$

es la polarización inducida por el fonón.

Para determinar la frecuencia y vector de onda de  $\mathbf{P}_{ind}$  podemos reescribir  $\mathbf{P}_{ind}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q})$  como:

$$\mathbf{P}_{ind}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) = (\partial\chi/\partial\mathbf{Q})_0 \mathbf{Q}(\mathbf{r}, \omega_0) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_0 t) \quad (4.51a)$$

$$\times \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t)$$

$$= \frac{1}{2} (\partial\chi/\partial\mathbf{Q})_0 \mathbf{Q}(\mathbf{r}, \omega_0) \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \quad (4.51b)$$

$$\times \{ \cos [(\mathbf{k}_i + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i + \omega_0) t]$$

$$+ \cos [(\mathbf{k}_i - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i - \omega_0) t] \}$$

$\mathbf{P}_{ind}$  consiste de dos ondas sinusoidales: una onda con desplazamiento *Stokes* con vector de onda  $\mathbf{k}_S = (\mathbf{k}_i - \mathbf{q})$  y frecuencia  $\omega_s = (\omega_i - \omega_0)$  y una onda con desplazamiento *anti-Stokes* con vector de onda  $\mathbf{k}_{AS} = (\mathbf{k}_i + \mathbf{q})$  y frecuencia  $\omega_s = (\omega_i + \omega_0)$  [1].

La radiación producida por las ondas de polarización inducida se conocen respectivamente como luz con dispersión *Stokes* y *anti-Stokes* respectivamente. Dado que la frecuencia del fonón es igual a la diferencia de frecuencia entre el fotón incidente  $\omega_i$  y el fotón dispersado  $\omega_s$ , esta diferencia se conoce como frecuencia Raman o desplazamiento Raman. La misma nomenclatura puede usarse para el vector de onda.

Tanto el vector de onda como la frecuencia se conservan en este proceso de dispersión. Como resultado de la conservación de vector de onda, el módulo del vector de onda del fonón  $q$  estudiado por la dispersión Raman tiene que ser menor que dos veces el módulo del vector de onda del fotón incidente. Si la excitación se hace con un láser visible, en un medio material con índice de refracción 3,  $q$  es del orden de  $10^6 \text{ cm}^{-1}$ . Este valor es cercano a 1/100 el tamaño de la zona de Brillouin en un semiconductor típico. Por lo tanto la dispersión Raman sólo estudia los fonones del centro de zona y  $q$  puede considerarse igual a cero. Si se consideran términos de mayor orden en la

ecuación (4.47), estos dan lugar a otros procesos como por ejemplo dispersión Raman de dos fonones donde la restricción sobre el vector de onda no está presente.

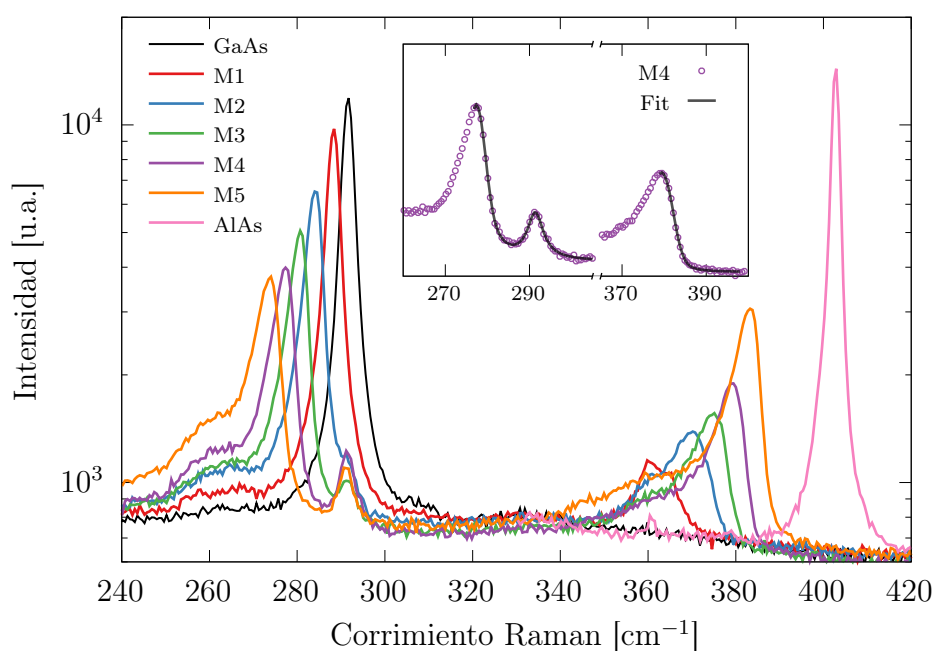
Algo más a considerar en este experimento son las reglas de selección Raman. Estas reglas determinan si la interacción con un fonón de una dada polarización es posible dada la geometría del experimento y la simetría del cristal a estudiar. En particular nosotros estamos interesados en un cristal con estructura zincblende como lo es el GaAs. Vamos a considerar la geometría de retrodispersión donde el vector de onda de la luz incidente ( $\mathbf{k}_i$ ) y el de la luz dispersada ( $\mathbf{k}_s$ ) son anti paralelos para la dirección (001). Para conservar el vector de onda  $\mathbf{q}$  tiene que estar también en la dirección (001). En este caso las reglas de selección indican que solo el fonón longitudinal óptico (LO) puede participar de la interacción y no así el fonón transversal óptico (TO) [1]. Incluso en el caso de una aleación, como lo es el caso de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , donde las reglas de selección están relajadas la interacción con el fonón LO sigue siendo la predominante. Resumiendo lo visto hasta ahora para el caso de nuestra aplicación la espectroscopía Raman es una técnica que nos permite determinar el corrimiento Raman correspondiente a los fonones LO del centro de zona de nuestras muestras.

A nosotros nos interesa estudiar la composición de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  a través de la dispersión Raman. Los materiales de esta familia son aleaciones y por lo tanto su estructura no se corresponde con la de un cristal perfecto como es el caso de los materiales binarios GaAs y AlAs. Esto no se debe a defectos en la estructura, sino simplemente a que la sustitución de átomos de Ga con átomos de Al ocurre de manera aleatoria y no todas las celdas de la estructura son equivalentes. Cuando se estudian las vibraciones atómicas en aleaciones en general emerge una de dos situaciones posibles. Una posibilidad es que aparezca sólo un conjunto de fonones ópticos (TO y LO) que varía con composición de manera continua entre los dos materiales binarios. La otra posibilidad es la que caracteriza a los sistemas llamados de dos modos o doble modo. En este caso para cada composición hay dos conjuntos de fonones ópticos (TO y LO). Este es el caso de la mayoría de los sistemas formados por semiconductores III-V [70]. Pensemos en el caso de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Uno de estos modos se corresponde con los fonones de GaAs a  $x = 0$  y evoluciona con  $x$  hacia un modo localizado de un átomo de Ga en un cristal de AlAs cuando  $x = 1$ . Este es el modo tipo GaAs (*GaAs-like* en inglés). De forma equivalente el segundo modo de fonones ópticos se corresponde con los de AlAs cuando  $x = 1$  y tiende hacia un modo de impurezas de Al en un cristal de GaAs cuando  $x$  tiende a cero. Este modo se conoce como modo tipo AlAs (*AlAs-like* en inglés) [71].

Para realizar experimentos de espectroscopía Raman es necesario contar con una fuente intensa de luz colimada monocromática, un sistema óptico eficiente para coleccionar la luz dispersada y un espectrómetro. La eficiencia de emisión Raman en general es muy baja, esto quiere decir que la intensidad de la luz dispersada es muy débil (4-6 órdenes de magnitud menor que la luz resultante de dispersión elástica). Al mismo

tiempo la diferencia en frecuencia entre la luz incidente y la luz dispersada es del orden del 1 %. Por esta razón es necesario usar un espectrómetro con gran poder de resolución. Además el espectrómetro debe ser capaz de bloquear la luz parásita (*stray light*) producida por imperfecciones en la óptica y dispersión en las paredes y polvo. Esta es la razón por la cual en la actualidad se utilizan espectrómetros que permiten rechazar de manera muy eficiente la luz de la longitud de onda de los fotones incidentes y así poder detectar luz de baja intensidad a longitud de onda muy cercana a la misma.

Se adquirieron espectros de dispersión Raman para la serie de muestras M1-M5, con los mismos espectrómetros macro y micro usados para los experimentos de fotoluminiscencia, apartado 4.3.7. Los espectrómetros se posicionaron de tal manera de cubrir todos los picos Raman en una misma ventana de adquisición. Todos los experimentos se hicieron en la configuración de retrodispersión con incidencia normal a las muestras.



**Figura 4.27:** Espectros de dispersión Raman de las cinco muestras a temperatura ambiente. Muestras de GaAs y AlAs se muestran como referencia. La escala de intensidad es logarítmica para apreciar mejor la posición de los picos de menor intensidad. Inset: ejemplo de ajuste para la muestra M4

La figura 4.27 muestra los espectros de dispersión Raman obtenidos para las cinco muestras a temperatura ambiente, así como también los espectros correspondientes a una oblea de GaAs y la muestra de referencia R2 que contiene una capa de AlAs. La excitación en este caso particular fue hecha con 4 mW de una láser de 514 nm, enfocado en un punto de menos de  $5\text{ }\mu\text{m}$  de diámetro con un objetivo de microscopio de 10x, con una apertura numérica de 0.25. La oblea de GaAs presenta un pico alrededor de  $292\text{ cm}^{-1}$ . La muestra de AlAs presenta un pico alrededor de  $404\text{ cm}^{-1}$ . Por último, las muestras de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  presentan tres picos: uno proveniente del sustrato de GaAs

y los correspondientes a los modos tipo GaAs y AlAs. Como ya mencionamos, debido a las reglas de selección sólo los fonones LO son detectados en este experimento. La energía correspondiente al modo tipo AlAs fue obtenida para cada espectro ajustando un perfil Voigt a la región de alta energía de los picos. Para los otros picos realizamos un ajuste simultáneo de dos perfiles Voigt en la región de alta energía del modo tipo GaAs y del pico completo de GaAs. Un ejemplo de estos ajustes puede verse en el recuadro de la figura 4.27.

Cada muestra fue medida en 10 condiciones experimentales diferentes, incluyendo temperatura ambiente y de nitrógeno líquido, láseres de excitación de 514 y 633 nm y varios niveles de potencia y objetivos micro de distinta apertura numérica. Al igual que en las mediciones de fotoluminiscencia, el valor absoluto de energía de los picos variaba ligeramente entre realizaciones experimentales pero la diferencia de energía entre los picos nuevamente fue muy estable e independiente de las condiciones experimentales dentro del error experimental y de ajuste. Esta estabilidad se corroboró con múltiples realizaciones de un experimento en las mismas condiciones para una de las muestras. Esto mostró que la diferencia de energía entre los picos de los modos tipo GaAs y AlAs con respecto al pico de GaAs puede medirse con una desviación estándar menor a  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  y  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Los resultados de estas mediciones se presentan en la tabla 4.8. Para cada temperatura los valores reportados se corresponden a un promedio pesado sobre las mediciones en todas las condiciones experimentales.

Adicionalmente, la diferencia de energía medida para la muestra de AlAs puro R2 fue de  $E_{\text{AlAs}}^{\text{LO}} - E_{\text{GaAs}}^{\text{LO}} = (111.02 \pm 0.09) \text{ cm}^{-1}$  a temperatura ambiente (promediada sobre todas las mismas condiciones experimentales que las otras muestras).

Los datos de la tabla 4.8 muestran el comportamiento esperado. A medida que la fracción molar de Al aumenta el modo tipo GaAs se aleja del modo de GaAs puro mientras que el modo tipo AlAs se acerca al modo de AlAs puro. Al igual que en el caso de fotoluminiscencia, para poder obtener los valores de composición es necesaria una calibración externa. Sin embargo, a diferencia de lo ocurrido para fotoluminiscencia, hay una gran dispersión de curvas de calibración presentadas en la literatura, lo cual hace que este procedimiento sea muy poco confiable.

Cuatro artículos fueron seleccionados para ilustrar este punto [48, 56, 72, 73]. En primer lugar, el trabajo de recopilación hecho por Jusserand [72] es un ejemplo de la información anterior a 1990. La dependencia de la energía de los picos de Raman LO para  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  presentada en este trabajo corresponde a un ajuste cuadrático de los datos:

$$E_{\text{GaAs-like,J93}}^{\text{LO}} = 293.07 - 45.35x + 6.24x^2 \quad (4.52)$$

$$E_{\text{AlAs-like,J93}}^{\text{LO}} = 352.84 + 85.01x - 36.33x^2, \quad (4.53)$$

**Tabla 4.8:** Energía de los picos de Raman de fonón LO de cada muestra referida al pico del fonón LO de GaAs del sustrato. La composición es obtenida a partir de esta diferencia de acuerdo a varias referencias. Las columnas “-Ga” corresponden a valores obtenidos a partir de los picos del modo tipo GaAs y las “-Al” a partir del modo tipo AlAs (ver detalles en el texto). RT: temperatura ambiente, LN: Temperatura de nitrógeno líquido.

M	T	GaAs-like peak [ $\text{cm}^{-1}$ ]	AlAs-like peak [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Al mole fraction					
				J93-Ga	J93-Al	F93-Ga	F93-Al	S94-Ga	L04-Al
M1	RT	$-3.1 \pm 0.3$		$0.07 \pm 0.04$		$0.078 \pm 0.015$		$0.076 \pm 0.016$	$0.088 \pm 0.010$
M2	RT	$-7.23 \pm 0.13$	$79.2 \pm 0.3$	$0.16 \pm 0.04$	$0.23 \pm 0.05$	$0.179 \pm 0.013$	$0.16 \pm 0.03$	$0.176 \pm 0.015$	$0.201 \pm 0.006$
	LN	$-7.37 \pm 0.11$	$78.8 \pm 0.2$						$0.169 \pm 0.008$
M3	RT	$-10.56 \pm 0.14$	$83.9 \pm 0.3$	$0.24 \pm 0.04$	$0.30 \pm 0.05$	$0.261 \pm 0.013$	$0.26 \pm 0.03$	$0.259 \pm 0.016$	$0.293 \pm 0.006$
	LN	$-10.97 \pm 0.10$	$83.97 \pm 0.17$						$0.250 \pm 0.009$
M4	RT	$-13.88 \pm 0.14$	$88.11 \pm 0.14$	$0.31 \pm 0.04$	$0.37 \pm 0.06$	$0.343 \pm 0.013$	$0.35 \pm 0.03$	$0.343 \pm 0.016$	$0.384 \pm 0.006$
	LN	$-14.10 \pm 0.11$	$88.1 \pm 0.2$						$0.335 \pm 0.009$
M5	RT	$-17.11 \pm 0.19$	$92.22 \pm 0.11$	$0.39 \pm 0.05$	$0.44 \pm 0.07$	$0.423 \pm 0.014$	$0.44 \pm 0.03$	$0.427 \pm 0.017$	$0.472 \pm 0.007$
	LN	$-17.39 \pm 0.08$	$92.21 \pm 0.15$						$0.430 \pm 0.011$

con la energía expresada en  $\text{cm}^{-1}$ . La desviación estándar de los datos con respecto al ajuste es de  $1.8 \text{ cm}^{-1}$  para el modo tipo GaAs y de  $2.5 \text{ cm}^{-1}$  para el modo tipo AlAs. Esta gran dispersión se debe posiblemente a la combinación de distintas técnicas de crecimiento y la precisión experimental y de las calibraciones.

En segundo lugar hay dos referencias similares, un trabajo de Feng *et al.* [73] y uno de Solomon *et al.* [48]. Ambos trabajos presentan estudios sistemáticos de muestras crecidas por MBE y en todo el rango de composiciones y ambas utilizan RHEED y HRXRD como calibración.

Las energías de los picos reportadas por Feng *et al.* son:

$$E_{\text{GaAs-like}, \text{F93}}^{\text{LO}} = 292.1 - 39.96x \quad (4.54)$$

$$E_{\text{AlAs-like}, \text{F93}}^{\text{LO}} = 361.7 + 55.62x - 15.45x^2. \quad (4.55)$$

Dado que no reportan de manera clara las barras de error, incertezas de  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  para el pico tipo GaAs y de  $1 \text{ cm}^{-1}$  para el pico de AlAs fueron inferidas a partir de las figuras presentadas en el artículo. Las energías de los picos reportadas por Solomon *et al.* son:

$$E_{\text{GaAs-like}, \text{S94}}^{\text{LO}} = 291.50 - 42.10x + 4.47x^2 \quad (4.56)$$

$$E_{\text{AlAs-like}, \text{S94}}^{\text{LO}} = 360.52 + 58.15x - 15.87x^2, \quad (4.57)$$

y estiman una desviación estándar de los datos experimentales con respecto al ajuste de  $0.6 \text{ cm}^{-1}$ .

Por último el trabajo de Lockwood y Wasilewski [56] presenta un estudio muy exhaustivo, similar a los anteriores pero con más puntos y con un procedimiento de ajuste detallado. Las energías de los picos en este caso son:

$$E_{\text{GaAs-like}, \text{L04}}^{\text{LO}} = 290.25 - 36.05x - 1.1x^2 \quad (4.58)$$

$$E_{\text{AlAs-like}, \text{L04}}^{\text{LO}} = 358.16 + 81.65x - 65.80x^2 + 28.31x^3. \quad (4.59)$$

Se consideró para este caso un error típico de  $0.15 \text{ cm}^{-1}$  para el pico tipo GaAs y de  $0.3 \text{ cm}^{-1}$  para el tipo AlAs.

El procedimiento para obtener la fracción de Al de nuestras muestras fue el siguiente. Primero se normalizaron las curvas en las ecuaciones (4.52) a (4.59) con una transformación lineal de la energía de tal manera de que la energía del pico tipo GaAs para  $x = 0$  correspondiera con  $0 \text{ cm}^{-1}$  y el pico tipo AlAs fuera el medido experimentalmente ( $111.02 \text{ cm}^{-1}$ ) para  $x = 1$ . Esto minimiza las variaciones respecto de las calibraciones de los espectrómetros, refiriendo todo esencialmente a diferencias de energías. En segundo lugar, el error de cada curva de calibración se sumó en cuadratura

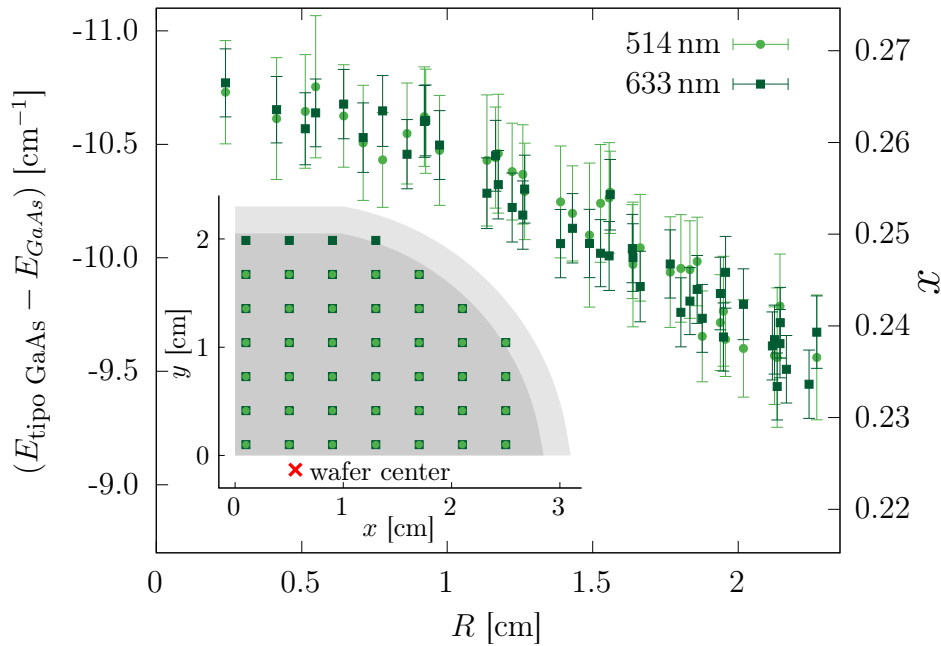
al error experimental de cada punto. Una vez hecho esto estimamos  $x$  para cada una de las muestras resolviendo  $\Delta E_{exp}^{LO} = \Delta E_{mod}^{LO}$  para los modos tipo GaAs y AlAs usando cada una de las cuatro referencias.

Los resultados presentados en la tabla 4.8 muestran que hay grandes inconsistencias en los valores de composición obtenidos. Tomando en cuenta las tres curvas de calibración más precisas, solo para el caso de Feng *et al.*[73] las fracciones molares de Al obtenidas de los modos tipo GaAs y tipo AlAs son compatibles entre sí dentro del error estimado. Además estas diferencias no pueden deberse solo a errores experimentales dado que en un caso los valores obtenidos para los modos tipo GaAs y tipo AlAs están sistemáticamente mas cerca de lo esperado (Lockwood y Wasilewski) y en el otro caso (Solomon *et al.*) están más separados. La incompatibilidad encontrada para los valores de composición obtenidos por espectroscopía Raman muestra que hay un problema profundo en la utilización de los picos Raman LO como parámetro de estimación de composición.

Una confirmación de este problema surge de un mapa de espectroscopía Raman realizados sobre la muestra M3, sobre el mismo cuarto de oblea utilizado para el mapa de fotoluminiscencia presentado en el apartado 4.3.7. La figura 4.28 muestra la diferencia de energía entre el pico tipo GaAs y el pico de GaAs. Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y en una grilla de  $4\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ , mostrada en el recuadro de la figura 4.28, usando un objetivo de 20x con una apertura numérica de 0.3. La excitación se realizó con láseres de 514 nm y 633 nm. Hay un claro cambio continuo del pico tipo GaAs a medida que la posición se aleja del centro de la muestra hacia el borde. Esta cambio proviene exclusivamente del pico tipo GaAs de la muestra dado que el pico de GaAs correspondiente al sustrato se mantiene estable dentro de un rango de  $0.2\text{ cm}^{-1}$  a lo largo de todo el cuarto de oblea.

El cambio total, del orden de  $1.25\text{ cm}^{-1}$  está muy por encima de la resolución experimental y, usando la curva de calibración de Feng *et al.*, se correspondería con un cambio en composición de 0.03 en fracción molar de Al. Esto es incompatible con la variación medida por fotoluminiscencia (y confirmada con elipsometría) que arroja un valor 20 veces menor. Dado que la calibración y la alineación del espectrómetro son diferentes para ambos láseres, la consistencia entre ambos conjuntos de datos y la clara dependencia con la distancia al centro de la muestra descartan la posibilidad de que este comportamiento provenga de un error experimental sistemático. Resultados similares fueron obtenidos para las otras muestras midiendo en el centro, el borde y una posición intermedia de la oblea, pero son menos concluyentes debido al bajo número de puntos. Por otro lado el pico tipo AlAs no muestra un claro desplazamiento con la posición pero es posible que esté enmascarado por la gran dispersión punto a punto (del orden de  $0.5\text{ cm}^{-1}$ ).

El corrimiento de la energía del pico de dispersión Raman para el fonón tipo GaAs



**Figura 4.28:** Diferencia de energía entre el pico tipo GaAs de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  de la muestra M3 y del sustrato de GaAs como función de la distancia al centro de la oblea. El eje en la derecha muestra la fracción molar de Al derivada con la curva de Feng *et al.* [73]. El recuadro muestra la posición de los puntos de medición respecto a la muestra

LO observado en este mapa indica que esta se ve afectada por otra variable además de la composición. Es sabido que por ejemplo la deformación puede cambiar la energía de los fonones ópticos LO [74], aunque para estos materiales en los cuales hay una correspondencia casi perfecta entre parámetros de red el cambio debería ser un orden de magnitud más chico. Un estudio más detallado de este problema es necesario para poder identificar la causa de las tensiones. De todas maneras creemos que las discrepancias entre curvas reportadas en la literatura, usualmente atribuidas a problemas de calibración, pueden ser parcialmente debidas a este efecto. A partir de nuestros datos es posible construir una curva de calibración sistemática para esta serie de muestras si todas las condiciones son exactamente iguales (temperatura de crecimiento, posición en la oblea, espesor del sustrato, etc.). Sin embargo, nuestras mediciones sugieren que esta curva puede ser diferente para mediciones realizadas en diferentes condiciones (en este caso, posición en la oblea). Sin una caracterización sistemática y concluyente de estas variables adicionales, la espectroscopía Raman debe ser utilizada con mucho cuidado para la determinación de la fracción molar de Al.

#### 4.3.9. Espectroscopía de masa de iones secundarios por tiempo de vuelo

Como última técnica de caracterización nos gustaría mencionar algunos resultados preliminares obtenidos por la técnica de espectroscopía de masa de iones secundarios

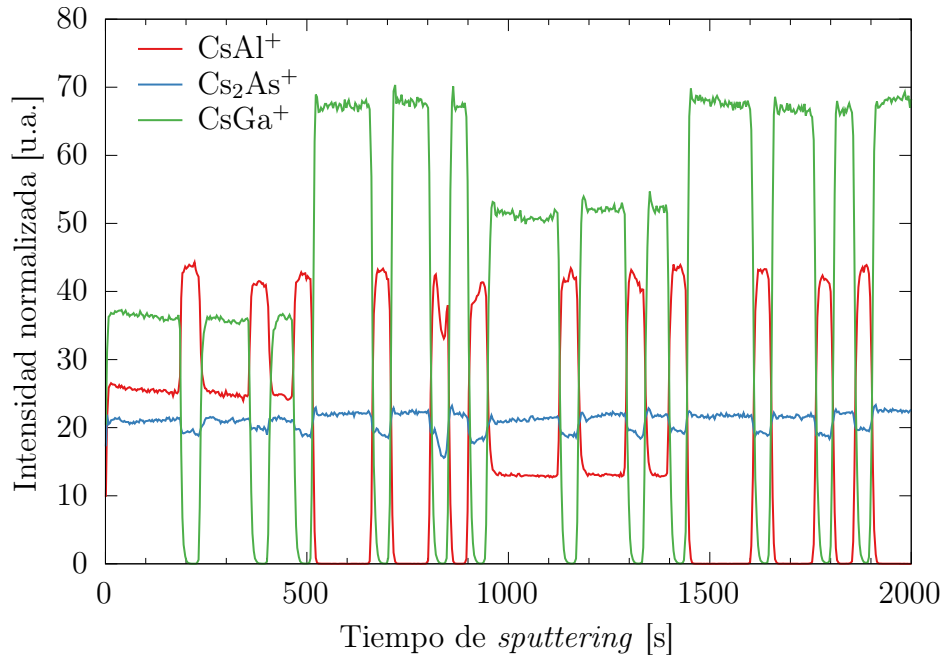


por tiempo de vuelo (ToF-SIMS, por sus siglas en inglés). Estas mediciones fueron una de las primeras realizadas en un equipo de ToF-SIMS recientemente instalado en el Centro Atómico Bariloche. ToF-SIMS es una técnica experimental compleja y debido a que por el momento no contamos con resultados concluyentes de nuestras muestras la vamos a describir brevemente.

ToF-SIMS es una técnica de caracterización sensible a la superficie que usa un haz pulsado de iones para remover moléculas de la superficie de una muestra denominadas iones secundarios [75]. Este haz de iones incidentes se denomina haz de análisis y está compuesto por iones de  $\text{Bi}_3^+$ . Los iones secundarios arrancados son posteriormente acelerados en un tubo de vuelo y su masa es determinada por tiempo de vuelo a partir de la medición del tiempo de arribo de estas partículas a un detector.

Una de las características interesantes de esta técnica es que el mismo equipo permite hacer perfiles de composición en profundidad removiendo material de la superficie en sucesivos procesos de *sputtering* realizado con un haz de iones de Cs. El equipo permite extraer iones positivos o negativos aplicando un campo eléctrico de distinta polaridad a la región en la cual se coloca la muestra. El cambio de polaridad afecta la eficiencia relativa de extracción de iones correspondientes a elementos electronegativos y electropositivos. Estas mediciones se realizan en condiciones de ultra alto vacío. Una de las desventajas de esta técnica es la dificultad de obtener resultados cuantitativos confiables. Esto se debe a que la eficiencia de extracción de iones distintos varía y en general se ve fuertemente influenciada por el entorno químico en el cual se encuentran. Esto se conoce como efecto matriz.

Mediciones de ToF-SIMS fueron realizadas por Laura Baqué y Adriana Serquis sobre una multicapa con capas de GaAs, AlAs y  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  en dos concentraciones. La muestra medida fue originalmente crecida para caracterización de velocidad de crecimiento por imágenes SEM. La estructura de la muestra es la ya presentada en la sección 4.2.2, figura 4.5. La figura 4.29 muestra los resultados de un perfil en profundidad de la intensidad medida para los iones  $\text{CsAl}^+$ ,  $\text{Cs}_2\text{As}^+$  y  $\text{CsGa}^+$ , que son indicadores de la presencia de Al, As y Ga en la muestra, respectivamente. Esta medición fue tomada con polaridad positiva. El haz de análisis utilizado consistió de iones de  $\text{Bi}_3^+$  de 15 keV. El área analizada fue de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . Para el proceso de *sputtering* se utilizó un haz de iones de Cs de 2 keV incidiendo en un área de  $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ . Mediciones análogas fueron adquiridas con polaridad negativa, mostrando un comportamiento similar. Estos resultados preliminares muestran claramente la capacidad de esta técnica de detectar los elementos presentes en cada una de las capas dado que la estructura espacial de intensidades obtenida se corresponde cualitativamente con el diseño de capas de la muestra y con la estructura obtenida por imágenes SEM. Sin embargo, es necesario hacer un análisis más profundo para poder obtener resultados cuantitativos de composición por ToF-SIMS.

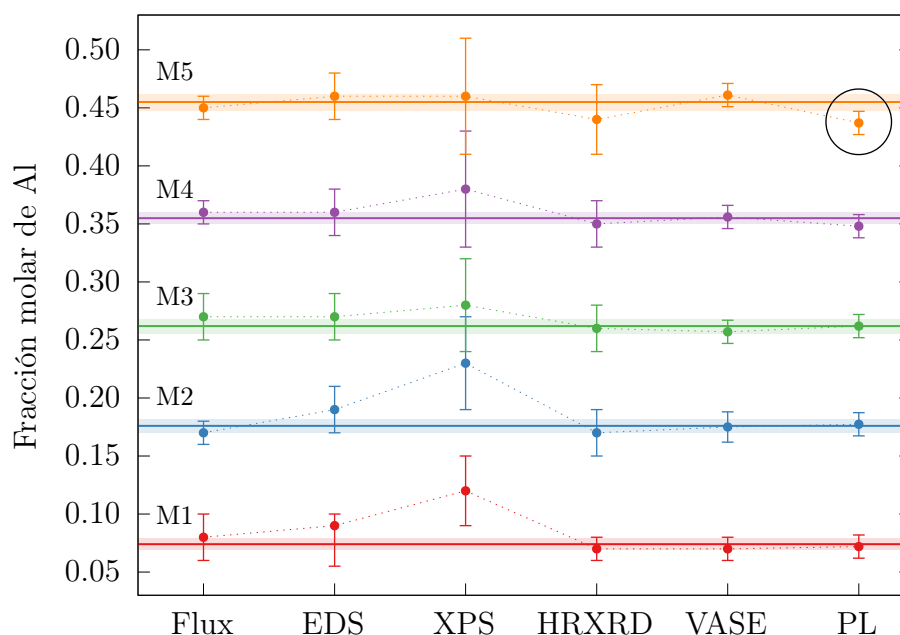


**Figura 4.29:** Perfil en profundidad de ToF-SIMS de la muestra de calibración de espesores presentada en la figura 4.5. El eje horizontal corresponde al tiempo acumulado de *sputtering* utilizado para erosionar la muestra.

#### 4.3.10. Análisis combinado

Cada una de las técnicas de caracterización de composición utilizadas y descritas previamente tienen sus limitaciones en precisión y resolución. Por un lado las técnicas directas, aquellas que no dependen de un modelo que correlacione un parámetro físico con la composición, como EDS o XPS, tienen errores relativos grandes debido a limitaciones de resolución o errores sistemáticos difíciles de corregir. Por otro lado, para las mediciones más precisas, como fotoluminiscencia y HRXRD, los errores provienen mayormente de los modelos utilizados para ajustar los datos y traducir de los parámetros medidos a la composición de la muestra. De todas maneras nuestro enfoque multi-técnica tiene la ventaja de que cada una de las mediciones agrega información para la determinación de la fracción molar de Al y dado que los valores obtenidos de cada técnica son independientes entre ellos, es razonable hacer un promedio pesado. Para el valor obtenido de cada una de las técnicas consideramos una incerteza que tiene en cuenta tanto los errores estadísticos y de ajuste, así como también la precisión de cada medición y la incerteza de los modelos utilizados. Por ejemplo, para los datos de fotoluminiscencia, se tomó una región de incerteza suficientemente grande para contener los valores de ambos modelos reportados en la literatura. También decidimos utilizar una incerteza mínima de 1 % debido a que observamos variaciones en composición del orden de 0.5 % a lo largo de una oblea. El resultado de la medición de la muestra M1 tiene barras de error asimétricas, debido a una sobreestimación sistemática en el ajuste del pico de Al, como fue mencionado en el apartado 4.3.3. Esto se tuvo en cuenta a la

hora de calcular el promedio pesado [76].



**Figura 4.30:** Resultados combinados de composición usando todas las técnicas descriptas. La líneas horizontales y bandas más claras representan los valores obtenidos para el promedio pesado y la incerteza final respectivamente. El resultado obtenido por fotoluminiscencia para la muestra M5 fue excluido del promedio debido a que puede estar sesgado debido a que la composición es muy cercana al cambio entre *gap* directo-indirecto del  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

Los resultados obtenidos están presentados en la figura 4.30 y la tabla 4.9. Es claro que nuestro enfoque nos permitió reducir considerablemente la indeterminación de la fracción molar de Al para cada una de las muestras. Los valores de composición obtenidos, excepto por las mediciones de XPS de las muestras de baja composición, son consistentes entre ellos dentro del error experimental. Hay tres posibles razones para la discrepancia entre XPS y el resto de las técnicas. La primera posibilidad es una pequeña segregación de Al en la superficie, creando una región rica en Al en la superficie que no es detectada por las otras técnicas pero sí por XPS debido a su alta sensibilidad superficial. La segunda posibilidad es que la mayor concentración de Al se deba al bombardeo con Ar de la superficie que se usa para remover los contaminantes. Finalmente la discrepancia podría estar causada por suponer el mismo camino libre medio inelástico para todas las muestras. Si bien la importancia relativa de cada una de estas posibilidades se desconoce, podríamos despreciar la tercera razón como principal fuente de error dado que las energías de los fotoelectrones correspondientes a las transiciones As3p, Ga3p y Al2p son muy cercanas y los materiales de las muestras son similares en composición y estructura cristalina. La razón más probable es la segunda, dado que de acuerdo a simulaciones computacionales Al tiene una menor eficiencia de *sputtering* comparado con Ga y As, lo que puede favorecer un pequeño enriquecimiento en Al en el área afectada.

Sample	Al mole fraction
M1	$0.074 \pm 0.005$
M2	$0.176 \pm 0.006$
M3	$0.262 \pm 0.006$
M4	$0.355 \pm 0.005$
M5	$0.455 \pm 0.007$

**Tabla 4.9:** Resultados finales de fracción molar de Al de las muestras combinando todas las técnicas utilizadas.

A partir de la comparación de los resultados podemos resumir a continuación conclusiones específicas para cada una de las técnicas utilizadas:

- **Flujos atómicos:** A partir de una calibración de los flujos atómicos midiendo la velocidad de crecimiento de los materiales binarios GaAs y AlAs es posible estimar la composición de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  de muestras crecidas por MBE con una precisión del orden del 1 %-2 %. Esta calibración debe ser revisada periódicamente debido a posibles derivas en el comportamiento del monitor de flujo. Usando los resultados finales del análisis combinado podemos concluir que para nuestro sistema MBE, creciendo a una temperatura de sustrato de 582 °C la composición de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  puede ser estimada a partir de:

$$x = \frac{1}{1 + (0.46 \pm 0.01) \frac{\text{BEP}(\text{Ga})}{\text{BEP}(\text{Al})}}. \quad (4.60)$$

- **EDS:** Los resultados obtenidos por EDS a partir de una calibración con materiales adecuados son cercanos al valor final pero las barras de error son relativamente grandes. En particular en la región de composiciones bajas se observa una sobreestimación sistemática debido a la cercanía en energía de los picos de As y Al. En todos los casos los resultados son consistentes dentro del error con el valor final del análisis combinado.
- **XPS:** Si bien esta técnica es muy sensible a la presencia de especies atómicas en la superficie de las muestras, los errores para el análisis cuantitativo son grandes. Los resultados de composición obtenidos por esta técnica son incompatibles con los del análisis combinado para bajas concentraciones, posiblemente debido a un enriquecimiento de Al en la superficie de las muestras originado por el proceso *sputtering* realizado sobre las muestras.
- **HRXRD:** Esta técnica tiene muy buena precisión cuando la deformación es te-

nida en cuenta de manera adecuada, incluyendo la violación de la ley de Vegard para el parámetro de red y el coeficiente de Poisson [63]. En base a nuestros resultados finales, podemos proponer un nuevo modelo para  $\Delta_{004}$  para  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  deformado sobre GaAs:

$$\Delta_{004} = (413 \pm 6)x - (39 \pm 7)x^2 \text{ [arcsec]}. \quad (4.61)$$

Este es el mejor ajuste de nuestros datos suponiendo una desviación cuadrática de la ley de Vegard.

- **Elipsometría:** las principales ventajas de esta técnica son su facilidad de uso y que da información complementaria de espesor. Dado que en este caso dependemos de una base de datos comercial para el ajuste no podemos proponer un nuevo modelo. No tener control sobre los parámetros de los materiales en el ajuste es quizás la principal desventaja de esta técnica. De todas maneras los resultados obtenidos tienen una muy buena precisión cuando se los compara con el resultado del análisis combinado.
- **Fotoluminiscencia:** Esta es una técnica muy sensible que da resultados muy precisos utilizando una calibración promedio de las curvas presentadas por Chang *et al.* [45] y Robins *et al.* [52]. Usando nuestros resultados finales podemos proponer un nuevo modelo para la determinación de composición basada en la diferencia de energía de los picos de fotoluminiscencia de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  y del sustrato de GaAs a temperatura ambiente:

$$x = (0.722 \pm 0.005) \text{ eV}^{-1} (E_{\text{AlGaAs}} - E_{\text{GaAs}}). \quad (4.62)$$

La clara desventaja de esta técnica es que sólo da resultados confiables para el rango  $x < 0.45$  debido a la transición de *gap* directo a *gap* indirecto del material.

- **Espectroscopía Raman:** Es importante remarcar los resultados obtenidos para espectroscopía Raman. Debido a que esta técnica es simple y rápida de usar y no requiere ninguna preparación de la muestra es ampliamente utilizada para caracterización en el área de semiconductores. Nuestros resultados indican que la falta de consenso encontrada en la literatura para la dependencia en composición de los modos tipo GaAs y tipo AlAs puede ser atribuida a la sensibilidad de estos modos a otra variable además de la composición atómica. Concluimos por lo tanto, que sin una explicación clara de este fenómeno la espectroscopía Raman tiene una muy pobre precisión para la determinación de composición de muestras de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ .
- **ToF-SIMS:** esta es una técnica novedosa en el Centro Atómico Bariloche y con

un gran potencial para caracterización de muestras multicapa crecidas por MBE debido a su capacidad para hacer perfiles de composición en profundidad. Sin embargo, por el momento no contamos con una calibración necesaria para poder cuantificar de manera confiable los resultados obtenidos. Más trabajo es necesario para determinar las condiciones de medición óptimas para este sistema material y calibrar las mediciones de composición y de velocidad de remoción del proceso de *sputtering* utilizado para los perfiles en profundidad.

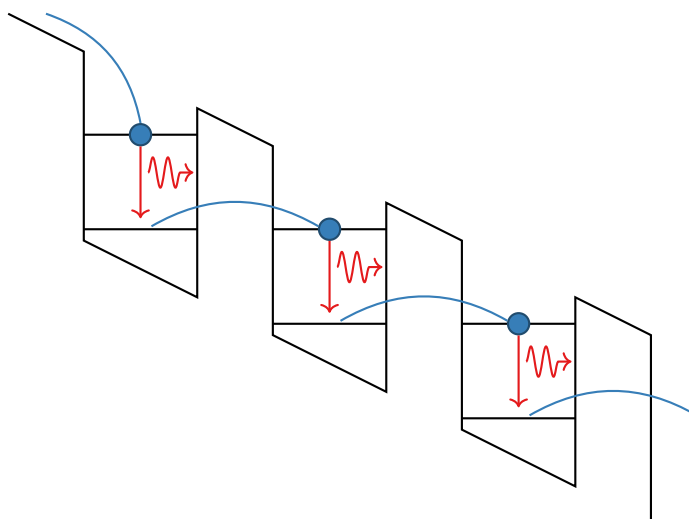
Desde el punto de vista del crecimiento de las muestras, la calibración de composición basada en los flujos atómicos utilizados durante el crecimiento es de gran utilidad. Más aún la aplicación de las técnicas de caracterización basadas en propiedades ópticas sobre la misma serie de muestras nos permite relacionarlas de manera directa con los parámetros de crecimiento. En definitiva, este análisis multi-técnica, no sólo logra disminuir la incerteza en la determinación de composición sino que sienta las bases necesarias para el desarrollo de dispositivos basados en este sistema material.

# Capítulo 5

## Láseres de cascada cuántica

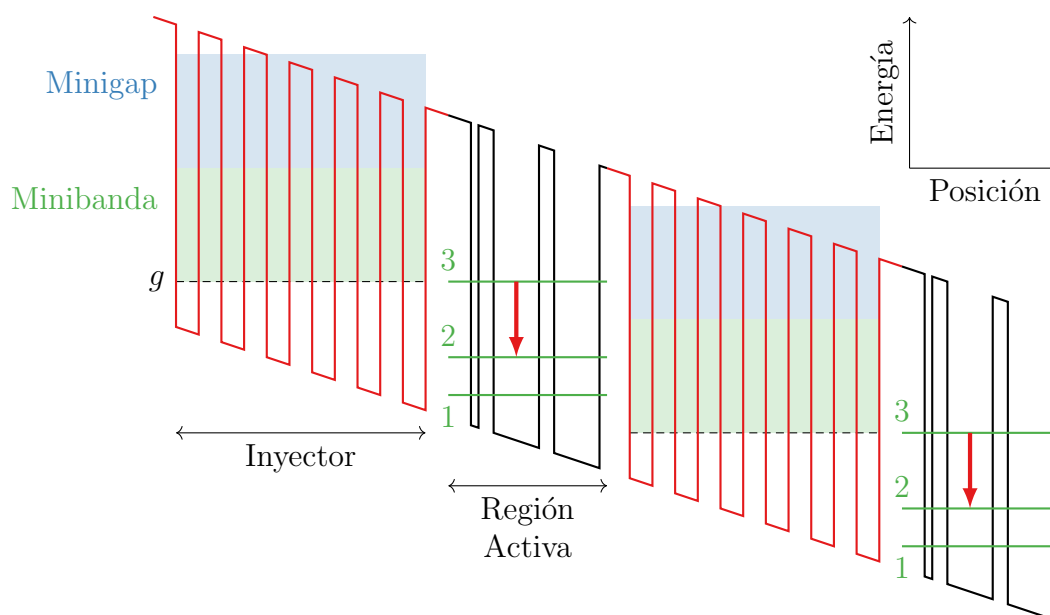
Los láseres de cascada cuántica (QCL, por sus siglas en inglés) difieren de los láseres semiconductores convencionales tanto en la forma en que la luz es producida como en el rango de longitudes de onda de operación. Los QCL son dispositivos unipolares, esto quiere decir que sólo intervienen electrones en el proceso de generación de fotones. La emisión de la luz ocurre a través de transiciones ópticas llamadas intersubbanda que ocurren entre estados electrónicos confinados dentro de la banda de conducción. Esto se logra en estructuras similares a los pozos cuánticos descritos en la sección 1.3.3. Esto supone una diferencia con otros dispositivos como los láseres de diodo en los cuales la emisión de la luz se produce por la recombinación de un par electrón-hueco, con lo cual la energía de los fotones está definida por el *gap* del material. La ventaja inmediata que esto trae aparejada es que la diferencia de energía entre los niveles confinados puede ser manipulada variando la composición y el espesor de las capas que forman la estructura. Los QCL operan generalmente en el rango de longitudes de onda del infrarrojo y fueron realizados experimentalmente por primera vez en 1994 por Faist *et al.* en los laboratorios Bell [77]. La estructura de un QCL está formada por un arreglo periódico de capas de composición variable, donde cada período está compuesto por una serie de pozos cuánticos. Al pasar una corriente eléctrica por la estructura, los electrones atraviesan la estructura emitiendo un fotón en cada uno de los períodos que lo componen. Esta última característica es la que les da el nombre de láseres de cascada cuántica. Un modelo simplificado de este proceso puede observarse en la figura 5.1. Debido a este proceso de cascada y a la gran capacidad de circulación de corriente los QCL superan, en término de potencia, en un factor incluso mayor a 1000 a láseres de diodo de la misma longitud de onda [78].

QCL basados en semiconductores III-V han sido crecidos en diversos sistemas materiales [78]. En particular vamos a mencionar dos de los más relevantes y que podrían ser crecidos en nuestro sistema MBE. Estos son el sistema AlInAs/GaInAs sobre sustratos de InP y el sistema AlGaAs/GaAs sobre sustratos de GaAs.



**Figura 5.1:** Modelo simplificado de un QCL de 3 períodos. El pasaje de un electrón por la estructura resulta en la emisión de 3 fotones cuya energía se corresponde con la diferencia de energía de los estados confinados en los pozos cuánticos formados en la banda de conducción. La pendiente negativa en la estructura está dada por la aplicación de una diferencia de potencial eléctrico que es la responsable de producir la corriente eléctrica.

El modelo de juguete presentado en la figura 5.1 sirve para ilustrar el proceso de cascada que tiene lugar en un QCL pero es una sobresimplificación de la situación real. Una de las características principales para la estructura funcione como un láser es que se debe asegurar la inversión de poblaciones. Esto significa que si consideramos los dos estados electrónicos entre los cuales ocurre la transición radiativa, la población del estado de mayor energía debe ser mayor que la del de menor energía. Vamos a ver a continuación que para que esto suceda hay que diseñar una estructura más compleja.

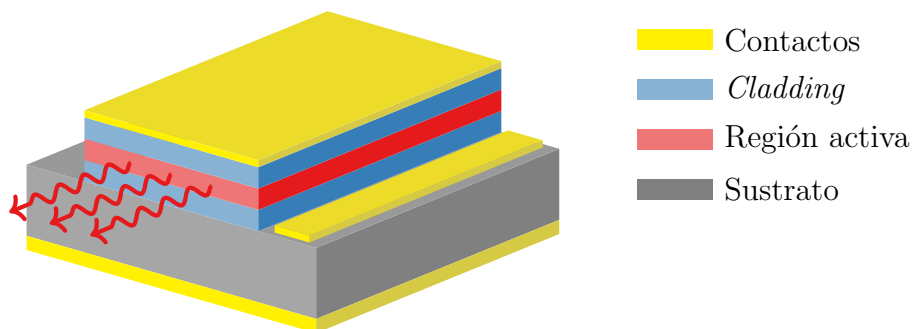


**Figura 5.2:** Estructura periódica típica de un QCL, adaptada de [78]

La figura 5.2 presenta una estructura típica de un QCL adaptada de [78]. La región



central del láser es una estructura periódica donde se produce la emisión de la luz. Cada período está compuesto por un inyector y una región activa. La región activa consta de una serie de pozos cuánticos con estados confinados (nombrados 1, 2 y 3 en la figura 5.2). La transición radiativa ocurre entre los estados 3 y 2, señalizada con la flecha roja. El inyector es una superred de capas muy finas. Los estados electrónicos del inyector se agrupan formando una minibanda y un minigap. El estado fundamental de esta minibanda ( $g$ ) está alineado con la energía del estado 3 de la región activa de tal manera de inyectar los electrones de manera eficiente. A su vez, del lado derecho el estado 3 está alineado con el minigap, de tal manera de reducir la pérdida de electrones del estado 3 por efecto túnel. La diferencia de energía entre los niveles 1 y 2 está sintonizada con la energía de los fonones ópticos de la estructura de tal manera de despoblar eficientemente el estado 2 a través de la interacción electrón fonón. Más aún, los estados 1 y 2 están alineados hacia la derecha con la minibanda del inyector siguiente. Todos estos factores se combinan para aumentar la vida media del estado 3 y disminuir la vida media del estado 2, garantizando la inversión de población necesaria para que la estructura funcione como un láser. En general algunas de las capas del inyector están dopadas proveyendo de electrones a la estructura. Toda la estructura está sometida a un campo eléctrico externo que genera la alineación correcta entre los estados electrónicos de la estructura. El diseño de estas estructuras involucra el cálculo autoconsistente de las ecuaciones de Schrödinger y de Poisson. Esto permite obtener las poblaciones de los niveles de la región activa y las correspondientes tasas de transición. Vale la pena remarcar que el cálculo de estas estructuras no fue parte de este trabajo de tesis.



**Figura 5.3:** Ejemplo simplificado de los componentes generales de un QCL.

Además de la estructura periódica responsable de generar la emisión de la luz, la estructura general de un QCL necesita de otros componentes para poder funcionar correctamente. La figura 5.3 presenta de manera simplificada la estructura general de un QCL. Los contactos eléctricos son necesarios para poder polarizar la estructura y para circular una corriente eléctrica a través de la estructura. Las capas de *cladding* tienen un índice de refracción distinto al de la región activa del láser, generando una guía de ondas para el modo óptico correspondiente a la longitud de onda de emisión

de la luz. Esta guía de ondas sirve para mantener confinado el modo óptico dentro de la región central del láser aumentando la ganancia del mismo. Cabe destacar que el espesor total de la región activa del láser en general es de algunos  $\mu\text{m}$ , del orden de la longitud de onda emitida por el láser. Típicamente el tamaño total del láser es de unas pocas decenas de  $\mu\text{m}$  de ancho y de algunos  $\text{mm}$  de largo. Si bien depende de los parámetros específicos y condiciones de operación, un QCL de estas dimensiones puede emitir una potencia del orden de algunos Watts. Una potencia similar es disipada en el dispositivo en forma de calor. Esto hace que uno de los parámetros críticos del diseño del dispositivo está relacionado con la disipación de calor. Si la estructura se calienta demasiado, el láser puede dejar de funcionar debido a que la estructura de niveles cambia por completo o incluso puede llegar a dañarse. La capacidad de disipar el calor generado en el dispositivo va a determinar las condiciones en las cuales el QCL puede operar. Hay QCL que sólo funcionan de manera pulsada, disminuyendo la potencia disipada promedio y otros que pueden funcionar de manera continua. De manera similar, hay dispositivos que funcionan sólo en condiciones criogénicas, en las cuales se favorece la disipación de calor y otros que pueden ser operados a temperatura ambiente [79].

En las últimas décadas se han desarrollado QCLs en un amplio rango de longitudes de onda. Los QCL tienen su mejor rendimiento en el rango de longitudes de  $4.5\ \mu\text{m}$  a  $10\ \mu\text{m}$  [80]. El límite inferior de longitud de onda está relacionado con el máximo alto de las barreras que puede ser obtenido con materiales semiconductores III-V, limitando la máxima diferencia de energía entre los estados electrónicos que intervienen en la transición radiativa. De todas maneras, QCLs en longitudes de onda menores han sido realizados experimentalmente [81–83]. A longitudes de ondas mayores, en particular en el rango del infrarrojo lejano ( $15\ \mu\text{m}$  a  $60\ \mu\text{m}$ ), las limitaciones están principalmente relacionadas con fuertes absorciones que los semiconductores III-V presentan debido a la interacción de la luz con los fonones. QCLs en este rango de frecuencias han sido demostrados, pero en general con un rendimiento más pobre debido a que la interacción con los fonones disminuye la vida media de los estados electrónicos dificultando mantener la inversión de poblaciones [84].

Desde el punto de vista del crecimiento y microfabricación el desarrollo de QCL presenta varios desafíos. Por un lado se debe tener un control muy preciso del crecimiento, produciendo estructuras de calidad y respetando los espesores y composiciones del diseño. Por otro lado es necesario realizar todos los pasos de fabricación posteriores al crecimiento para llegar a un dispositivo funcional.

## 5.1. Hacia QCLs en Bariloche

El proyecto de desarrollo de láseres de cascada cuántica en el Centro Atómico Bariloche surge a partir de un pedido formal desde el proyecto prioritario de la Comisión Nacional de Energía Atómica de enriquecimiento de uranio por láser (LASIE). Esto motivó la formación de un grupo de trabajo para diseñar, fabricar y caracterizar QCL de  $16\text{ }\mu\text{m}$  para espectroscopía y separación de  $\text{UF}_6$ . Con este objetivo específico a largo plazo se creó un proyecto de investigación y desarrollo cuyos objetivos generales son:

- Diseñar QCLs a energías (cuasi-)arbitrarias en forma independiente, incluyendo el modelado de todos los aspectos del mismo.
- Crear QCLs de buena calidad y repetitividad en el sistema material  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  sobre sustratos de GaAs.
- Procesar de forma confiable QCLs.
- Caracterizar en forma completa y rutinaria sistemas QCL.

La decisión de desarrollar QCL basados en  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  se debe principalmente al hecho de que el objetivo final del proyecto es producir un QCL de  $16\text{ }\mu\text{m}$  y el InP tiene una absorción considerable en este rango de longitudes de onda [85].

El proyecto se organizó en sectores con tareas bien definidas y en etapas con objetivos intermedios. El grupo de trabajo está compuesto por investigadores y estudiantes de los grupos de Teoría del sólido, Óptica y fotoelectrónica y Dispositivos y sensores del Centro Atómico Bariloche. Como parte de este trabajo de tesis nosotros trabajamos en el crecimiento y el procesamiento de heteroestructuras semiconductoras.

El objetivo específico a largo plazo del proyecto es fabricar un QCL con las siguientes características:

- Longitud de onda alrededor de  $16\text{ }\mu\text{m}$
- Temperatura de operación mayor a  $80\text{ K}$
- Operación pulsada o continua
- Potencia mayor a  $1\text{ mW}$

El proyecto de desarrollo de los QCL tiene revisiones periódicas con evaluación interna de la Gerencia de Física de la Comisión Nacional de Energía Atómica, así como también externa, llevada a cabo por las autoridades del proyecto LASIE.

El desarrollo de QCL conlleva una gran complejidad tanto desde el punto de vista del cálculo, como desde el punto de vista del crecimiento y la caracterización, en particular en este rango de longitudes de onda. Por lo tanto se fijaron objetivos intermedios

de diseño, fabricación y caracterización de heteroestructuras de creciente nivel de complejidad. A continuación vamos a describir las muestras crecidas para el proyecto y los resultados de caracterización obtenidos hasta el momento.

### 5.1.1. Pozos cuánticos múltiples

La primer serie de muestras crecidas para el proyecto consistió de un conjunto de 3 muestras, cada una con 6 pozos cuánticos de GaAs con barreras de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . La concentración nominal de Al en las barreras de las 3 muestras fueron 100 % (MQW100), 40 % (MQW40) y 20 % (MQW20). La secuencia de capas para estas muestras se presenta en la tabla

**Tabla 5.1:** Estructura nominal de capas de las muestras de múltiples pozos cuánticos. La composición de Al  $x$  de las barreras varía para cada una de las muestras siendo de 100 % para la muestra MQW100, 40 % para la muestra MQW40 y 20 % para la muestra MQW20.

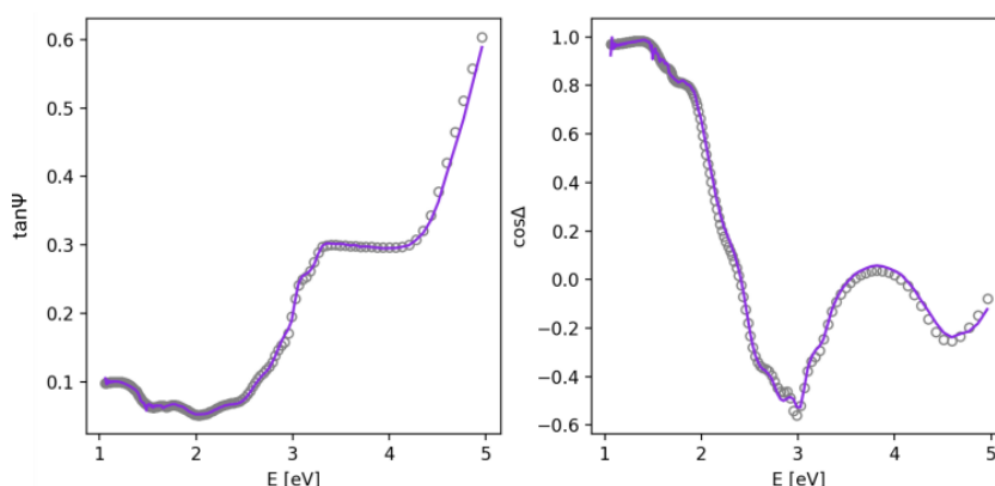
Espesor [nm]	Material
20	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$
5.7	GaAs
20	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$
7	GaAs
20	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$
10	GaAs
20	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$
11.5	GaAs
20	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$
15	GaAs
20	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$
20	GaAs
20	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$
500	<i>Buffer</i> GaAs
$\infty$	Sustrato GaAs

Estas muestras se crecieron con el objetivo de estudiar la energía de confinamiento de los pozos en función del espesor y para distintas composiciones. La caracterización de estas muestras se contrastó con modelos de cálculo desarrollados en el Laboratorio de Fotónica y Optoelectrónica, lo cual les permitió ajustar los parámetros en sus modelos y verificar el correcto funcionamiento de los mismos. Estas muestras fueron caracterizadas por elipsometría y fotoluminiscencia. Estas mediciones y el desarrollo del

	MQW20	MQW40	MQW100
Factor espesor GaAs (pozos)	$1.05 \pm 0.15$	$0.95 \pm 0.10$	$0.80 \pm 0.10$
Espesor barrera [nm]	$20 \pm 2$	$19 \pm 1$	$22 \pm 1$

**Tabla 5.2:** Resultados de espesores de capas obtenidos para las muestras MQW a partir del ajuste de las mediciones de elipsometría. El factor de espesor es un factor de corrección multiplicativo para el espesor de todos los pozos de GaAs de cada muestra respecto de los valores nominales del crecimiento.

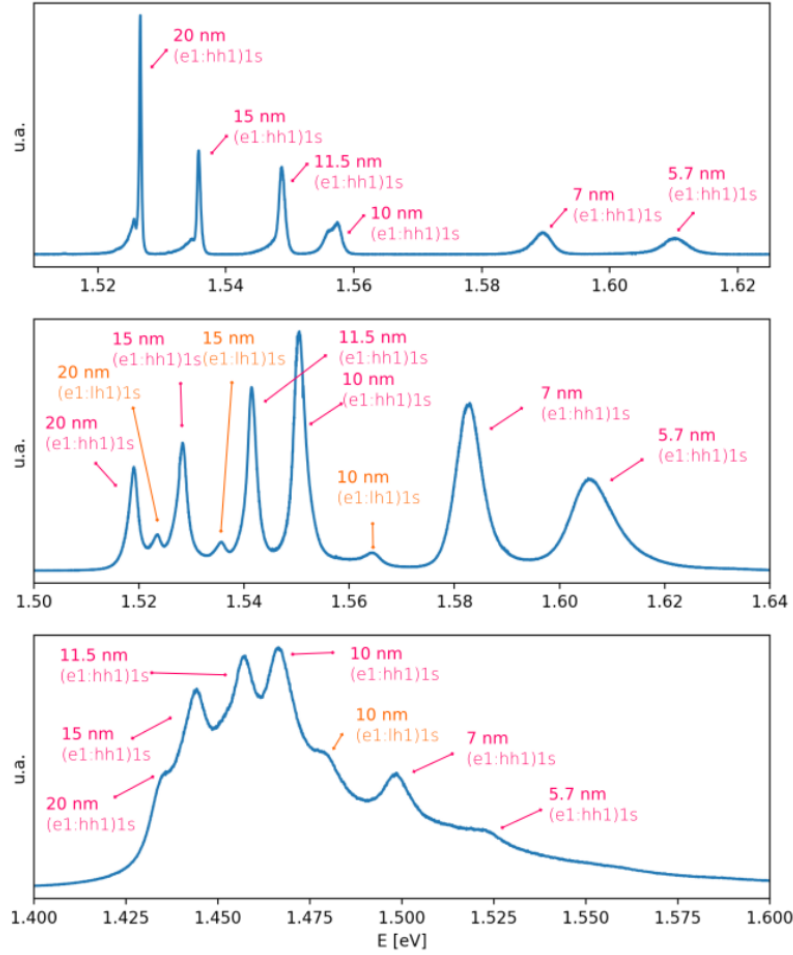
programa de simulación de estados electrónicos en heteroestructuras fueron realizados por Matías Simonetto como parte de su trabajo de tesis de maestría [86]. Es necesario remarcar que la composición de 20 % y 40 % de las barreras de estas muestras es la composición nominal. Al momento de fabricación de estas muestras no contábamos con una calibración precisa de composición y velocidad de crecimiento como la que describimos en el capítulo 4. Hoy sabemos que las composiciones de estas muestras son de  $0.176 \pm 0.006$  y  $0.355 \pm 0.005$  respectivamente.



**Figura 5.4:** Mediciones de elipsometría de la muestra MQW20. La línea continua muestra el ajuste a partir del cual se pueden determinar el espesor de los pozos y de las barreras y la composición de las barreras. Figura tomada de [86]

La figura 5.4 muestra resultados de mediciones de elipsometría para la muestra MQW20 y el correspondiente ajuste. A partir de este ajuste se pueden estimar la composición y los espesores de las capas que componen la muestra. En particular los resultados obtenidos muestran que los espesores de los pozos medidos para las muestras MQW20 y MQW40 son compatibles dentro del error experimental con los valores nominales y se obtuvieron espesores ligeramente menores para la muestra MQW100 (tabla 5.2). Estos resultados son consistentes con la calibración final de velocidades de crecimiento presentada en el capítulo 4. De manera similar, los espesores de las barreras obtenidos por elipsometría son consistentes dentro del error experimental con el valor

nominal de 20 nm para las muestras MQW20 y MQW40, mientras que para la muestra MQW100 el valor obtenido es ligeramente superior al valor nominal.



**Figura 5.5:** Espectros de fotoluminiscencia de la muestra MQW40 a temperatura de helio líquido (arriba), nitrógeno líquido (centro) y temperatura ambiente (abajo). Los picos indexados como (e1:hh1)1s (en rosa) corresponden a transiciones entre los estados confinados electrónicos de menor energía y los estados confinados de menor energía de la banda de huecos pesados. Los estados indexados como (e1:lh1)1s corresponden a transiciones análogas pero que involucran a estados de la banda de huecos livianos. Figura tomada de [86]

En la figura 5.5 se presentan los resultados de mediciones de fotoluminiscencia para la muestra MQW40 a temperaturas de helio líquido, nitrógeno líquido y temperatura ambiente. Los picos corresponden a emisiones de fotoluminiscencia debidas a recombinación de pares electrón hueco en los estados discretos de los pozos cuánticos. Para algunos de los pozos se observan transiciones correspondientes tanto a huecos de la banda de huecos pesados como de la banda de huecos livianos. A partir de los anchos de los picos a temperatura de He líquido puede estimarse la distribución de espesores o rugosidad de cada uno de los pozos. Los valores obtenidos fueron menores o del orden de una monocapa atómica [86]. Desde el punto de vista del crecimiento esto es útil para verificar la calidad de las muestras. Los resultados obtenidos para las energías de

transición fueron contrastados con cálculos numéricos en el trabajo de tesis de Matías Simonetto, utilizando un modelo de una banda parabólica que incluye los efectos de la interacción *spin*-órbita obteniéndose un buen acuerdo dentro del error experimental y del modelo [86]. De todas maneras, encontraron desviaciones sistemáticas para las mediciones realizadas a temperatura ambiente y de nitrógeno líquido que pueden ser asociadas con el hecho de que el modelo considera independientes de la temperatura a los valores de las masas efectivas y del desalineamiento de las bandas.

### 5.1.2. Superredes

A continuación de las muestras de pozos cuánticos múltiples se crecieron dos series de muestras que llamamos superredes y superredes minibanda. Estas son muestras periódicas que consisten de 40 pozos de GaAs con barreras de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . En cada serie se crecieron 3 muestras con composiciones de barrera nominales de 20 %, 40 % y 100 % de Al, al igual que para las muestras MQW. La estructura de la serie de muestras de superredes SL100, SL40 y SL20 y de las muestras de la serie superredes minibanda SL100mb, SL40mb y SL20mb se presentan en las tablas 5.3 y 5.4. La diferencia de ambas series está en el espesor de las barreras. La serie SL tiene barreras “anchas” de 20 nm, con lo cual los estados de los pozos están desacoplados, mientras que para la serie SL-mb las barreras son de 2 nm, con lo cual se espera acoplamiento entre los estados electrónicos de los pozos.

Espesor [nm]	Material
20	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$
10	GaAs
20	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$
500	<i>Buffer</i> GaAs
$\infty$	Sustrato GaAs

}  $\times 40$

**Tabla 5.3:** Estructura de capas de las muestras SL100, SL40 y SL20.

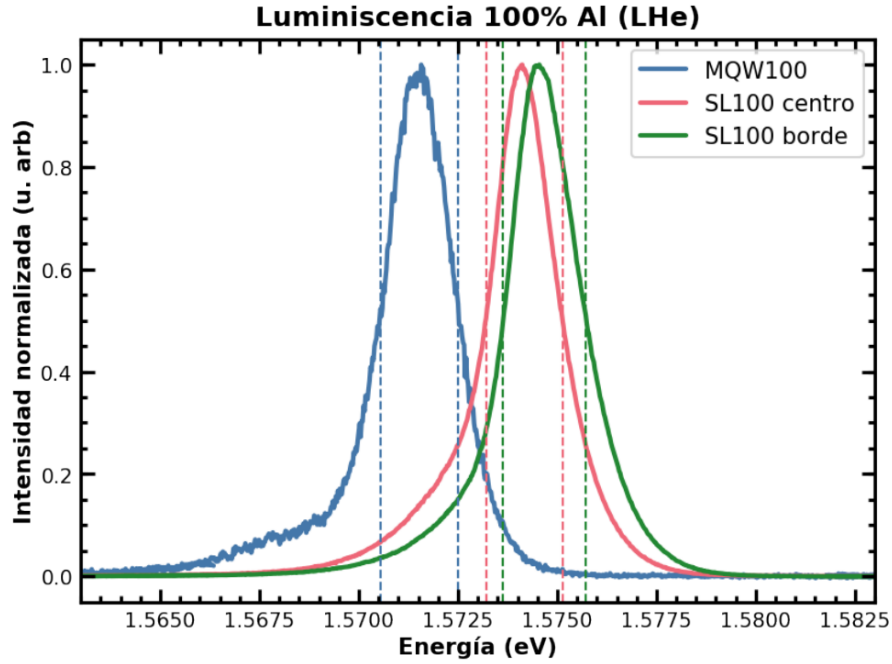
Espesor [nm]	Material
2	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$
10	GaAs
2	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$
500	<i>Buffer</i> GaAs
$\infty$	Sustrato GaAs

}  $\times 40$

**Tabla 5.4:** Estructura de capas de las muestras SL100mb, SL40mb y SL20mb.

La serie de muestras SL tiene como objetivo corroborar la consistencia en el crecimiento de espesores totales del orden de los  $\mu\text{m}$ . Durante el crecimiento de una muestra no contamos con ningún parámetro de control con retroalimentación que nos garantice que las condiciones de crecimiento se mantienen constantes. Antes de comenzar el crecimiento se ajustan las temperaturas de las celdas y éstas se mantienen constantes, pero debido a que el material de las celdas se va evaporando podría haber una deriva en los flujos atómicos después de algunas horas de crecimiento. Si el cambio en los flujos fuese apreciable, al crecer las muestras SL100, SL40 y SL20 los últimos pozos crecidos

deberían tener un espesor y, posiblemente, una composición diferentes. Esta variación de los parámetros de los pozos debería verse en los espectros de fotoluminiscencia como un ensanchamiento de los picos comparados con los obtenidos para los pozos de 10 nm de las muestras MQW100, MQW40 y MQW20.

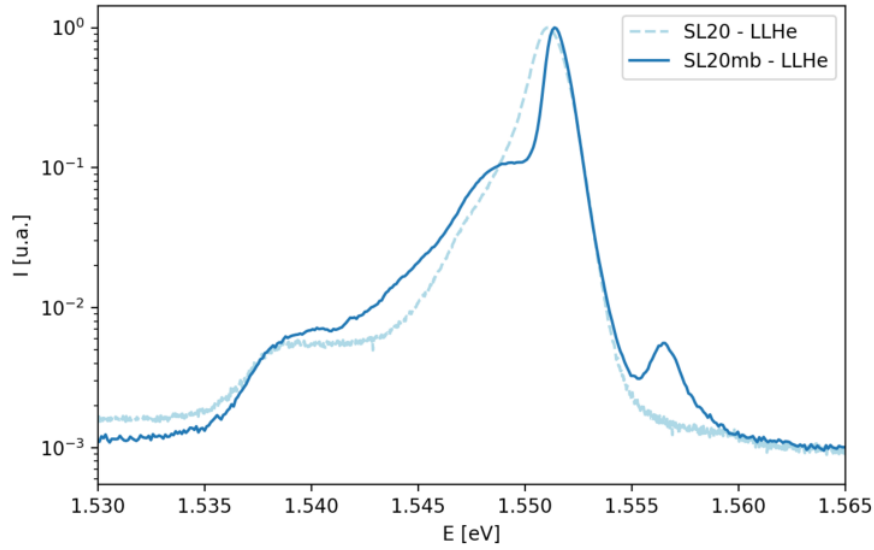


**Figura 5.6:** Mediciones de fotoluminiscencia de las muestras MQW100 y SL100 en el centro y en el borde de la muestra.

La figura 5.6 muestra el pico de fotoluminiscencia correspondiente al pozo de 10 nm de la muestra MQW100 y los picos de fotoluminiscencia medidos para la muestra SL100 en el centro de la oblea y en el borde. Todas estas mediciones se realizaron a temperatura de helio líquido. En todas las muestras de superredes se observaron ensanchamientos compatibles con variaciones de espesor de los pozos del orden de una monocapa atómica o menor. Por otro lado, la diferencia en energía de los picos de la muestra MQW100 y SL100 es del orden de 2.5 meV. Esta pequeña diferencia puede deberse a una pequeña variación en el espesor del pozo o en la composición. Si suponemos que la variación se debe completamente a un cambio en la composición, la ecuación (4.62) predice un cambio en la composición del orden del 0.2%. Esto nos dice que las muestras son extremadamente repetibles. La variación entre el borde y el centro es incluso menor, siendo compatible con una variación en composición del orden de 0.04%.

El objetivo de las muestras SL100mb, SL40mb y SL20mb era observar el efecto del acoplamiento de los estados electrónicos. Al tener barreras tan angostas, los estados electrónicos de cada pozo se acoplan entre sí dando lugar a una minibanda. Este comportamiento es importante para el diseño de los inyectores de un QCL. La figura 5.7





**Figura 5.7:** Espectros de fotoluminiscencia de las muestras SL20 y SL20mb a temperatura de helio líquido. Se observa un pico en 1.557 eV asociado con el acoplamiento de los estados electrónico de los pozos. Figura tomada de [86]

muestra los espectros de fotoluminiscencia de las muestras SL20 y SL20mb. El pico que aparece en la muestra SL20mb aproximadamente 5 meV por encima del pico principal está asociado con el efecto de acoplamiento [86, 87]. La diferencia de energía al pico principal está de acuerdo con lo reportado para sistemas similares [88]. Estos resultados no son tan relevantes desde el punto de vista del crecimiento sino que fueron utilizados por el grupo de fotónica y optoelectrónica para contrastarlos con los resultados obtenidos utilizando los programas de cálculo de estados electrónicos desarrollados para el proyecto.

### 5.1.3. Espesores chicos

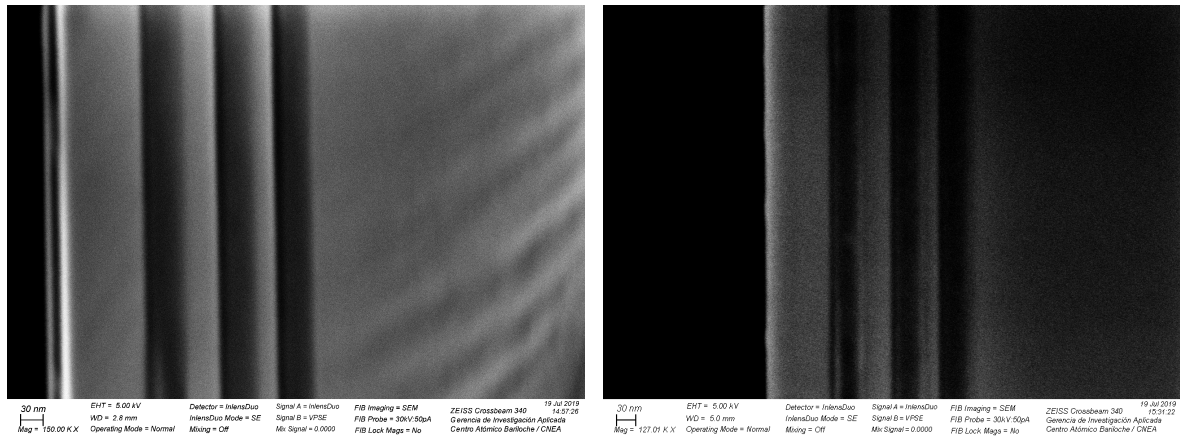
Otro de los desafíos a los que nos enfrentábamos al iniciar el proyecto es el de crecer de manera confiable capas de espesores muy chicos, del orden de 2 nm o incluso menores. Nuestra calibración de velocidades de crecimientos basada en imágenes SEM está hecha a partir capas con espesores de 100 nm o mayores. Para crecer capas de espesores de algunos pocos nm los *shutters* de las celdas se abren durante unos pocos segundos. Un posible inconveniente es que cuando se abren y se cierran los *shutters* se produce un pequeño cambio de temperatura en la celda. Esto, a su vez, genera un transitorio en el flujo atómico de dicha celda. En condiciones normales, los cambios son del orden del 1 % o menores. De todas manera, decidimos crecer una serie de dos muestras (EC1 y EC2) para verificar que si este efecto puede ser despreciado en el crecimiento de capas de espesores chicos. La estructura de capas de estas muestras se presentan en las tablas 5.5 y 5.6.

Espesor [nm]	Material	
20	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	} $\times 10$
5	$\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$	
5	GaAs	
50	AlAs	} $\times 10$
2	$\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$	
2	GaAs	
50	AlAs	} $\times 10$
1	$\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$	
1	GaAs	
50	AlAs	
500	Buffer GaAs	
$\infty$	Sustrato GaAs	

**Tabla 5.5:** Estructura de capas de la muestra EC1.

Espesor [nm]	Material
20	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$
50	$\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$
50	GaAs
50	AlAs
20	$\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$
20	GaAs
50	AlAs
10	$\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$
10	GaAs
50	AlAs
500	Buffer GaAs
$\infty$	Sustrato GaAs

**Tabla 5.6:** Estructura de capas de la muestra EC2.



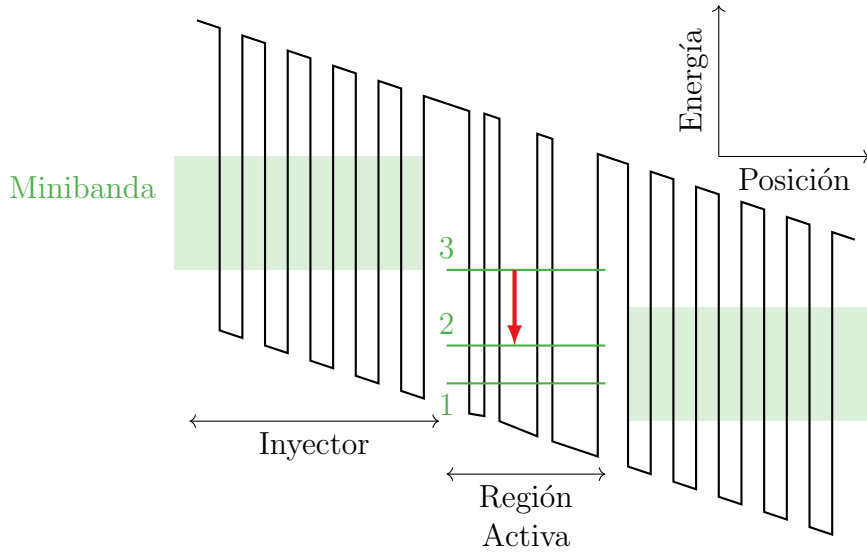
**Figura 5.8:** Imágenes de SEM de las muestras de calibración de espesores chicos. **Izquierda:** muestra EC1. **Derecha:** muestra EC2

Estas muestras fueron diseñadas para ser observadas por SEM y para ser caracterizadas por elipsometría. Las capas de AlAs de 50 nm se usan como separadores por su contraste en las imágenes SEM. El espesor nominal total de las capas entre estos separadores es el mismo. La diferencia es que en la muestra EC1 se crecen 10 períodos de capas de GaAs y  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  de 1 nm, 2 nm y 5 nm, mientras que en la muestra EC2 se crecen dos capas sucesivas de GaAs y  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  de 10 nm, 20 nm y 50 nm. Si el efecto de los transitorios es apreciable, entonces se espera que los espesores medidos entre los separadores de AlAs de las muestras EC1 y EC2 varíen. La figura 5.8 muestra imágenes SEM de ambas muestras. Los espesores medidos para ambas muestras son compatibles dentro del error experimental, indicando que el efecto de los transitorios

sobre la velocidad de crecimiento de capas de espesores finos es despreciable. Las mediciones de elipsometría también arrojaron resultados de espesores totales compatibles para ambas muestras.

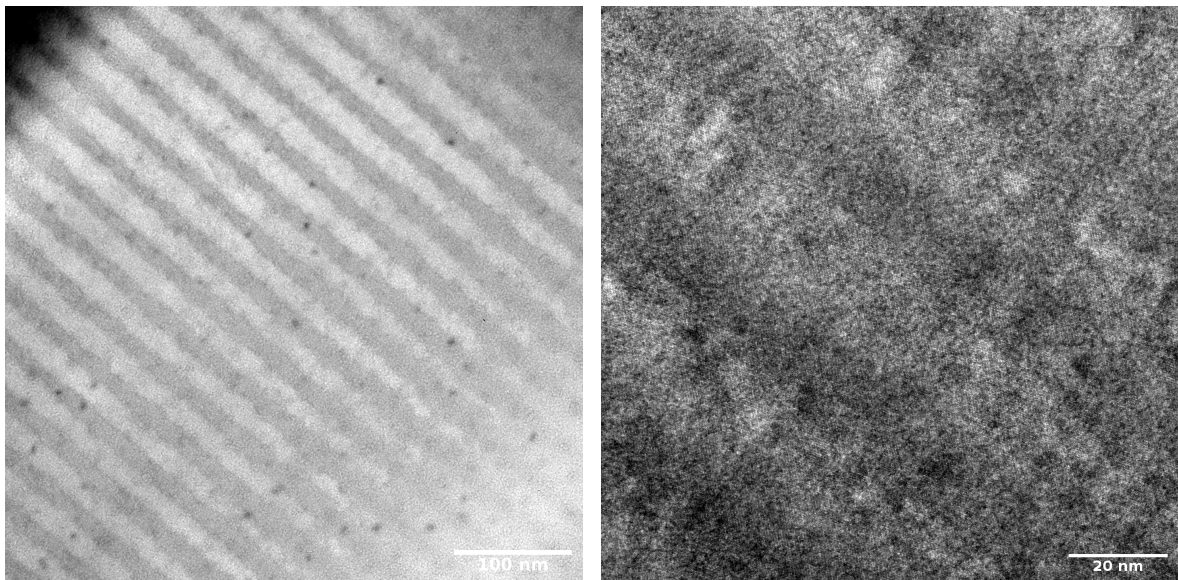
#### 5.1.4. Región activa y período completo de un QCL de 11 $\mu\text{m}$

Los resultados obtenidos sobre las series de muestras presentadas hasta el momento nos dieron la confianza tanto desde el punto de vista del cálculo de las estructuras, como desde el crecimiento de las mismas para encarar la fabricación de una estructura real de un QCL. Decidimos como primer paso adaptar una estructura presentada en la literatura de un QCL basado en  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  sobre GaAs que emite en 11  $\mu\text{m}$  [89]. La figura 5.9 muestra la estructura correspondiente.



**Figura 5.9:** Diagrama de energía de la banda de conducción de una porción de un QCL de 11  $\mu\text{m}$  diseñado para funcionar con un campo eléctrico aplicado de  $44 \text{ kV m}^{-1}$ . La secuencia de espesores (en nm) de las capas de un período de izquierda a derecha y comenzando por la barrera de inyección es: **5.1**/1.9/**1.1**/5.6/**1.1**/4.9/**2.8**/3.6/**1.7**/3.2/**2**/2.8/**2.2**/3/**2.6**/3. Las capas en negrita corresponden a  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ . Las capas subrayadas están dopadas con silicio, con una densidad  $N_d = 8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [89].

Con el objetivo de corroborar los programas de cálculo y la repetitividad de las muestras con esta estructura compleja específica, decidimos crecer una serie de 4 muestras que constan de la región activa del láser (RA), la región activa del láser repetida 30 veces separadas por barreras de  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  de 20 nm (RA30), un período completo del láser (PC) y, por último, el período completo repetido 30 veces (PC30). Lamentablemente, estas muestras no pudieron ser caracterizadas ópticamente hasta el momento de escritura de este trabajo.



**Figura 5.10:** Imágenes de TEM de la muestra RA30 compuesta por 30 regiones activas de un QCL de  $11\ \mu\text{m}$  separadas por barreras de  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  de  $20\ \text{nm}$

# Capítulo 6

## Conclusiones

Instalamos y pusimos en marcha un equipo de crecimiento epitaxial de semiconductores III-V de gran complejidad, único en la Argentina. Aprendimos a operar el equipo y hasta el momento de escritura de esta tesis crecimos más de 80 muestras. Como resultado, hoy contamos con una línea de investigación nueva en el Centro Atómico Bariloche de gran relevancia a nivel científico y tecnológico.

Hicimos una calibración precisa de las velocidades de crecimiento y composición para muestras de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  sobre sustratos de GaAs. Combinando los resultados obtenidos a través de muchas técnicas de caracterización logramos determinar la composición de muestras de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  con un error absoluto menor al 1 %. Este análisis combinado nos permitió evaluar la consistencia de los modelos reportados en la literatura para la variación de las propiedades físicas medidas con composición. En particular, nuestros resultados muestran que los espectros de dispersión Raman no están unívocamente determinados por la composición, lo cual obliga a revisar críticamente los resultados publicados de determinación de composición de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  por espectroscopía Raman. Los resultados obtenidos a partir de esta caracterización no sólo tienen interés desde el punto de vista de la ciencia de materiales sino que son de crucial importancia a la hora de llevar adelante desarrollos tecnológicos locales. Esto se debe a que nos permitió correlacionar los parámetros de crecimiento con las propiedades físicas de las muestras crecidas.

La Comisión Nacional de Energía Atómica creó un proyecto para calcular, crecer y caracterizar láseres de cascada cuántica. Desde el punto de vista del crecimiento y procesamiento de muestras hicimos avances significativos en este proyecto. Debido a la alta complejidad de estos dispositivos fue necesario fijar objetivos intermedios, creciendo muestras de creciente complejidad que nos permitieron verificar la calidad de las muestras crecidas y el correcto funcionamiento de los programas de cálculo desarrollados para el proyecto. El estudio sistemático de estas heteroestructuras nos permite concluir que somos capaces de crecer y procesar muestras de excelente calidad

y repetitividad en el sistema material  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ . Al momento de escritura de esta tesis contamos con bases sólidas para poder obtener el primer láser de cascada cuántica desarrollado completamente en el Centro Atómico Bariloche en el corto plazo.

# Bibliografía

- [1] YU, P., Cardona, M. Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties. Graduate Texts in Physics. Springer Berlin Heidelberg, 2010. URL [https://books.google.com.ar/books?id=5aBuKYBT\\_hsC](https://books.google.com.ar/books?id=5aBuKYBT_hsC). 2, 6, 14, 92, 97, 98
- [2] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., *et al.* Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **21** (39), 395502, 2009. 3
- [3] Vurgaftman, I., Meyer, J. R., Ram-Mohan, L. R. Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. *Journal of Applied Physics*, **89** (11), 5815–5875, 2001. 4, 92
- [4] Boyer-Richard, S., Raouafi, F., Bondi, A., Pedesseau, L., Katan, C., Jancu, J.-M., *et al.* 30-band  $k \cdot p$  method for quantum semiconductor heterostructures. *Applied Physics Letters*, **98** (25), 251913, 2011. v, 4
- [5] Strauch, D., Dorner, B. Phonon dispersion in GaAs. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2** (6), 1457, 1990. v, 6
- [6] Mitra, S. S. Infrared and raman spectra due to lattice vibrations. En: Optical Properties of Solids, págs. 333–451. Springer, 1969. 6
- [7] Adachi, S. Properties of Aluminium Gallium Arsenide. EMIS datareviews series. IEE, INSPEC, 1993. URL [https://books.google.com.ar/books?id=s7icD\\_5b67oC](https://books.google.com.ar/books?id=s7icD_5b67oC). 7, 15, 16, 82
- [8] Pohl, U. Epitaxy of Semiconductors: Introduction to Physical Principles. Graduate Texts in Physics. Springer Berlin Heidelberg, 2013. URL <https://books.google.com.ar/books?id=DShEAAAQBAJ>. 8, 11, 13, 14, 15, 46
- [9] Jesser, W. A., Kuhlmann-Wilsdorf, D. On the theory of interfacial energy and elastic strain of epitaxial overgrowths in parallel alignment on single crystal substrates. *Physica Status Solidi (b)*, **19** (1), 95–105, 1967. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssb.19670190110>. 13

- [10] Frank, F. C., van der Merwe, J. H., Mott, N. F. One-dimensional dislocations. i. static theory. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, **198** (1053), 205–216, 1949. URL <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspa.1949.0095>. 13
- [11] Van Der Merwe, J. H., Van der Berg, N. Misfit dislocation energy in epitaxial overgrowths of finite thickness. *Surface Science*, **32** (1), 1–15, 1972. 13
- [12] Edward, T. Y., McCaldin, J. O., McGill, T. C. Band offsets in semiconductor heterojunctions. En: Solid State Physics, tomo 46, págs. 1–146. Elsevier, 1992. 14, 15
- [13] Anderson, R. L. Experiments on Ge-GaAs heterojunctions. En: Electronic Structure of Semiconductor Heterojunctions, págs. 35–48. Springer, 1988. 14
- [14] Yi, W., Narayanamurti, V., Lu, H., Scarpulla, M. A., Gossard, A. C., Huang, Y., *et al.* Bandgap and band offsets determination of semiconductor heterostructures using three-terminal ballistic carrier spectroscopy. *Applied Physics Letters*, **95** (11), 112102, 2009. 15, 16
- [15] Haug, H., Koch, S. W. Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors: fifth edition. World Scientific Publishing Company, 2009. 16, 17, 19
- [16] An, Z., Ueda, T., Hirakawa, K., Komiyama, S. Reset operation of quantum-well infrared phototransistors. *IEEE Transactions on Electron Devices*, **54** (7), 1776–1780, 2007. 19
- [17] Gmachl, C., Capasso, F., Sivco, D. L., Cho, A. Y. Recent progress in quantum cascade lasers and applications. *Reports on Progress in Physics*, **64** (11), 1533, 2001. 19
- [18] Henini, M. Molecular Beam Epitaxy: From Research to Mass Production. Elsevier Science, 2012. URL <https://books.google.com.ar/books?id=OPZ5YGXpdC0C>. 21, 22, 23
- [19] Arthur, J. R. Interaction of Ga and As<sub>2</sub> molecular beams with GaAs surfaces. *Journal of Applied Physics*, **39** (8), 4032–4034, 1968. URL <https://doi.org/10.1063/1.1656901>. 23
- [20] Neave, J. H., Joyce, B. A. The origin of spurious peaks in mass spectra. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **9** (15), 2195–2200, oct 1976. 27



- [21] SpringThorpe, A. J., Ingre, S. J., Emmerstorfer, B., Mandeville, P., Moore, W. T. Measurements of GaAs surface oxide desorption temperatures. *Applied Physics Letters*, **50** (2), 77–79, 1987. [34](#)
- [22] Neñer, L. Mutech microsystems. URL <https://mutech.com.ar/>. [45](#)
- [23] Bacher, K., Harris Jr, J. A wet etching technique for accurate etching of GaAs/AlAs distributed bragg reflectors. *Journal of the Electrochemical Society*, **142** (7), 2386, 1995. [45](#)
- [24] Altimiras, C. Inelastic mechanisms in mesoscopic circuits realized in two dimensional electron gases. Theses, Université Paris 11, oct. 2010. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01845544>. [45](#), [46](#)
- [25] Moon, E.-A., Lee, J.-L., Yoo, H. M. Selective wet etching of GaAs on  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  for AlGaAs/InGaAs/AlGaAs pseudomorphic high electron mobility transistor. *Journal of Applied Physics*, **84** (7), 3933–3938, 1998. [45](#)
- [26] Voncken, M., Schermer, J., Bauhuis, G., Van Niftrik, A., Larsen, P. Strain-accelerated HF etching of AlAs for epitaxial lift-off. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **16** (21), 3585, 2004. [45](#)
- [27] Rideout, V. A review of the theory and technology for ohmic contacts to group III–V compound semiconductors. *Solid-State Electronics*, **18** (6), 541–550, 1975. [46](#)
- [28] Piotrowska, A., Guivarc’h, A., Pelous, G. Ohmic contacts to III–V compound semiconductors: A review of fabrication techniques. *Solid-State Electronics*, **26** (3), 179–197, 1983.
- [29] Shen, T., Gao, G., Morkoc, H. Recent developments in ohmic contacts for III–V compound semiconductors. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, **10** (5), 2113–2132, 1992.
- [30] Baca, A., Ren, F., Zolper, J., Briggs, R., Pearton, S. A survey of ohmic contacts to III–V compound semiconductors. *Thin Solid Films*, **308**, 599–606, 1997.
- [31] Koop, E., Iqbal, M., Limbach, F., Boute, M., Van Wees, B., Reuter, D., *et al.* On the annealing mechanism of AuGe/Ni/Au ohmic contacts to a two-dimensional electron gas in GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  heterostructures. *Semiconductor Science and Technology*, **28** (2), 025006, 2013. [46](#)

- [32] Klitzing, K. v., Dorda, G., Pepper, M. New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized hall resistance. *Physical Review Letters*, **45** (6), 494, 1980. 49
- [33] Poirier, W., Schopfer, F., Guignard, J., Thévenot, O., Gournay, P. Application of the quantum hall effect to resistance metrology. *Comptes Rendus Physique*, **12** (4), 347–368, 2011. 49
- [34] Pierz, K., Schumacher, B. Fabrication of quantum hall devices for low magnetic fields. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, **48** (2), 293–295, 1999. 50
- [35] Orfanidis, S. J. Multilayer structures. En: Electromagnetic waves and antennas, cap. 06, págs. 186–240. Rutgers University New Brunswick, NJ, 2002. 51
- [36] Byrnes, S. J. Multilayer optical calculations, 2019. URL <https://arxiv.org/abs/1603.02720>. 51
- [37] Baudet, M., Regreny, O., Dupas, G., Auvray, P., Gauneau, M., Regreny, A., *et al.* Dosage de l'aluminium par spectrometrie d'absorption atomique et diffraction des rayons X dans des couches epitaxiees par jets moleculaires de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ . *Materials Research Bulletin*, **18**, 123–133, 1983. 63
- [38] Bertness, K. A., Wang, C. M., Salit, M. L., Turk, G., Butler, T. A., Paul, A. J., *et al.* High-accuracy determination of epitaxial AlGaAs composition with inductively coupled plasma optical emission spectroscopy. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **24** (2), 762–767, 2006. 63
- [39] Jusserand, B., Sapriel, J. Raman investigation of anharmonicity and disorder-induced effects in  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  epitaxial layers. *Physical Review B*, **24** (12), 7194–7205, 1981. 63
- [40] Miller, N. C., Zemon, S., Werber, G. P., Powazinik, W. Accurate electron probe determination of aluminum composition in (Al,Ga)As and correlation with photoluminescence peak. *Journal of Applied Physics*, **57** (2), 512–515, 1985. 63
- [41] Yan, D., Farrell, J. P., Lesser, P. M. S., Pollak, F. H., Kuech, T. F., Wolford, D. J. Measurement of absolute Al concentration in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **24/25**, 661–666, 1987.
- [42] Bassignana, I. C., Tan, C. C. Determination of epitaxial-layer composition and thickness by double-crystal X-ray diffraction. *Journal of Applied Crystallography*, **22**, 269–276, 1989. 63

- [43] Bertness, K. A., Harvey, T. E., Wang, C.-M., Paul, A. J. Composition standards for AlGaAs epitaxial layers. Inf. téc., NIST, 2006. Special Publication 260-163. [63](#)
- [44] Olivier, J., Padeletti, G., Ingo, G. M., Mattogno, G., Bosacchi, A., Franchi, S. Quantitative analysis of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  multiquantum wells by means of AES depth profiling and small area XPS. *Applied Surface Science*, **70/71**, 89–93, 1993. [63](#)
- [45] Chang, K. H., Lee, C. P., Wu, J. S., Liu, D. G., Liou, D. C., Wang, M. H., *et al.* Precise determination of aluminum content in AlGaAs. *Journal of Applied Physics*, **70** (9), 4877–4882, 1991. [xiii](#), [63](#), [94](#), [109](#)
- [46] Harvey, T. E., Bertness, K. A., Hickernell, R. K., Wang, C. M., Splett, J. D. Accuracy of AlGaAs growth rates and composition determination using RHEED oscillations. *Journal of Crystal Growth*, **251**, 73–79, 2003. [63](#)
- [47] Lambert, B., Caulet, J., Regreny, A., Baudet, M., Devedaud, B., Chomette, A. Optical determination of the  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  energy gap variations versus the Al concentration in MBE-grown samples. *Semiconductor Science and Technology*, **2**, 491–493, 1987. [63](#)
- [48] Solomon, G. S., Kirillov, D., Chui, H. C., Jr., J. S. H. Determination of AlAs mole fraction in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  using Raman spectroscopy and x ray diffraction. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **12** (2), 1078, 1994. [63](#), [100](#), [102](#)
- [49] Wasilewski, Z. R., Dion, M. M., Lockwood, D. J., Poole, P., Streater, R. W., SpringThorpe, A. J. Determination of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  composition: the MBE perspective. *Journal of Crystal Growth*, **175/176**, 238–243, 1997. [63](#)
- [50] Wasilewski, Z. R., Dion, M. M., Lockwood, D. J., Poole, P., Streater, R. W., SpringThorpe, A. J. Composition of AlGaAs. *Journal of Applied Physics*, **81** (4), 1683–1694, 1997. [63](#)
- [51] Kuech, T. F., Wolford, D. J., Potemski, R., Bradley, J. A., Kelleher, K. H., Yan, D., *et al.* Dependence of the  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  band edge on alloy composition based on the absolute measurement of  $x$ . *Applied Physics Letters*, **51** (7), 505, 1987.
- [52] Robins, L. H., Armstrong, J. T., Marinenko, R. B., Paul, A. J., Pellegrino, J. G., Bertness, K. A. High-accuracy determination of the dependence of the photoluminescence emission energy on alloy composition in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  films. *Journal of Applied Physics*, **93** (7), 3747–3759, 2003. [xiii](#), [63](#), [94](#), [109](#)

- [53] Abstreiter, G., Baiser, E., Fischer, A., Ploog, K. Raman spectroscopy a versatile tool for characterization of thin films and heterostructures of GaAs and  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . *Applied Physics*, **16**, 345–352, 1978. [63](#)
- [54] Saint-Cricq, N., Landa, G., Renucci, J. B., Hardy, I., nos Yague, A. M. Raman determination of the composition in semiconductor ternary solid solutions. *J. Appl. Phys.*, **61** (3), 1206–1208, 1987.
- [55] Lockwood, D. J., Radomski, R., Wasilewski, Z. Raman study of phonons in  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ . *Journal of Raman Spectroscopy*, **33**, 202–206, 2002.
- [56] Lockwood, D. J., Wasilewski, Z. R. Optical phonons in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ : Raman spectroscopy. *Physica Review B*, **70**, 155202, 2004. [63](#), [100](#), [102](#)
- [57] Bethe, H., Ashkin, J. Passage of radiation through matter. En: E. Segrè (ed.) Experimental Nuclear Physics, Volumen 1, cap. 2. New York: John Wiley & Sons, 1953. [67](#)
- [58] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., Joy, D. C. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Springer, 2017. [68](#), [69](#), [73](#)
- [59] Drouin, D., Couture, A. R., Joly, D., Tastet, X., Aimez, V., Gauvin, R. Casino v2. 42—a fast and easy-to-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users. *Scanning: The Journal of Scanning Microscopies*, **29** (3), 92–101, 2007. [69](#)
- [60] Deslattes, R., Kessler, E., Indelicato, P., Billy, L., Lindroth, E., Anton, J. X-ray transition energies: New approach to a comprehensive evaluation. *Reviews of Modern Physics*, **75**, 35–99, 01 2003. [72](#)
- [61] Castaing, R. Application des sondes électroniques à une méthode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique. Tesis Doctoral, Université de Paris, 1951. [73](#)
- [62] Wasilewski, Z. R., Dion, M. M., Lockwood, D. J., Poole, P., Streater, R. W., SpringThorpe, A. J. Composition of AlGaAs. *Journal of Applied Physics*, **81** (4), 1683, February 1997. [83](#)
- [63] Gehrsitz, S., Sigg, H., Herres, N., Bachem, K., Köhler, K., Reinhart, F. K. Compositional dependence of elastic constraints and the lattice parameter of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . *Physical Review B*, **60** (16), 11601–11610, 1999. [83](#), [84](#), [109](#)
- [64] Stepanov, S. X-ray server. URL <https://x-server.gmca.aps.anl.gov>. [85](#)

- [65] Stepanov, S. A. How to make x-ray simulation software working on WWW: a simple recipe based on seven years of experience. En: M. S. del Rio (ed.) *Advances in Computational Methods for X-Ray and Neutron Optics*, tomo 5536, págs. 165 – 170. International Society for Optics and Photonics, SPIE, 2004. URL <https://doi.org/10.1117/12.557550>. 85
- [66] Wie, C. R. Rocking curve peak shift in thin semiconductor layers. *Journal of Applied Physics*, **66** (2), 985, 1989. 87
- [67] Hilfiker, J., Tompkins, H. *Spectroscopic Ellipsometry: Practical Application to Thin Film Characterization*. Momentum Press, 2016. 88, 89
- [68] Raman, C., Krishnan, K. A new class of spectra due to secondary radiation. part i. *Indian Journal of Physics*, **2**, 399–419, 1928. 96
- [69] Perkowitz, S. *Optical characterization of semiconductors: infrared, Raman, and photoluminescence spectroscopy*. Elsevier, 2012. 96
- [70] Adachi, S. GaAs, AlAs, and  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ : Material parameters for use in research and device applications. *Journal of Applied Physics*, **58** (3), R1–R29, 1985. 98
- [71] Dow, J. D., Packard, W. E., Blackstead, H. A., Jenkins, D. W. Phonos in semiconductor alloys. En: G. K. Horton, A. A. Maradudin (eds.) *Dynamical Properties of Solids*, tomo 7, págs. 349–424. Elsevier Science B.V., 1995. 98
- [72] Jusserand, B. Optical Phonons in AlGaAs. En: S. Adachi (ed.) *Properties of Aluminium Gallium Arsenide*, págs. 30 – 36. IET, 1993. 100
- [73] Feng, Z. C., Perkowitz, S., Kinell, D. K., Whitney, R. L., Talwar, D. N. Compositional dependence of optical-phonon frequencies in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . *Physical Review B*, **47**, 13466–13470, May 1993. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.47.13466>. x, 100, 102, 103, 104
- [74] Sood, A. K., Anastassakis, E., Cardona, M. Raman Piezospectroscopy in GaAs Revisited. *physica status solidi (b)*, **129** (2), 505–512, 1985. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssb.2221290208>. 104
- [75] Vickerman, J. C., Briggs, D. *Tof-SIMS: materials analysis by mass spectrometry*. IM Publications, 2013. 105
- [76] Barlow, R. Asymmetric systematic errors. *arXiv preprint physics/0306138*, 2003. 107

- [77] Faist, J., Capasso, F., Sivco, D. L., Sirtori, C., Hutchinson, A. L., Cho, A. Y. Quantum cascade laser. *Science*, **264** (5158), 553–556, 1994. URL <https://science.sciencemag.org/content/264/5158/553>. 111
- [78] Capasso, F., Gmachl, C., Sivco, D. L., Cho, A. Y. Quantum cascade lasers. *Physics World*, **12** (6), 27, 1999. x, 111, 112
- [79] Lops, A., Spagnolo, V., Scamarcio, G. Thermal modeling of GaInAs/AlInAs quantum cascade lasers. *Journal of Applied Physics*, **100** (4), 043109, 2006. 114
- [80] Capasso, F. High-performance midinfrared quantum cascade lasers. *Optical Engineering*, **49** (11), 1 – 9, 2010. URL <https://doi.org/10.1117/1.3505844>. 114
- [81] Devenson, J., Cathabard, O., Teissier, R., Baranov, A. InAs/AlSb quantum cascade lasers emitting at 2.75–2.97  $\mu\text{m}$ . *Applied Physics Letters*, **91** (25), 251102, 2007. 114
- [82] Semtsiv, M., Ziegler, M., Dressler, S., Masselink, W., Georgiev, N., Dekorsy, T., *et al.* Above room temperature operation of short wavelength ( $\lambda = 3.8 \mu\text{m}$ ) strain-compensated  $\text{In}_{0.73}\text{Ga}_{0.27}\text{As}$ –AlAs quantum-cascade lasers. *Applied physics letters*, **85** (9), 1478–1480, 2004.
- [83] Marcadet, X., Renard, C., Carras, M., Garcia, M., Massies, J. InAs/AlAsSb based quantum cascade lasers. *Applied Physics Letters*, **91** (16), 161104, 2007. 114
- [84] Rochat, M., Hofstetter, D., Beck, M., Faist, J. Long-wavelength ( $\lambda \approx 16 \mu\text{m}$ ), room-temperature, single-frequency quantum-cascade lasers based on a bound-to-continuum transition. *Applied Physics Letters*, **79** (26), 4271–4273, 2001. 114
- [85] Willardson, R., Beer, A. Semiconductors and Semimetals. ISSN. Elsevier Science, 1967. URL <https://books.google.com.ar/books?id=-HIzc7vFMcQC>. 115
- [86] Simonetto, M. Bases para el diseño y caracterización de láseres de cascada cuántica en el infrarrojo medio. Proyecto Fin de Carrera, Instituto Balseiro, 12 2019. x, xi, xi, 117, 118, 119, 121
- [87] Krahrl, M., Christen, J., Bimberg, D., Weimann, G., Schlapp, W. Influence of coupling of wells on spontaneous emission line shape in GaAs/GaAlAs multiple quantum wells. *Applied Physics Letters*, **52** (10), 798–800, 1988. 121
- [88] Krahrl, M., Christen, J., Bimberg, D., Mars, D., Miller, J. Impact of well coupling on the spontaneous emission properties of GaAs/AlGaAs multiple-quantum-well structures. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **25** (11), 2281–2288, 1989. 121

- 
- [89] Sirtori, C. GaAs quantum cascade lasers: fundamentals and performance. En: Collection de la Société Française d'Optique, tomo 7, pág. 03. EDP Sciences, 2002. [xi](#), [123](#)





# Agradecimientos

Yo estoy convencido de que los logros se basan un poco en el esfuerzo personal, pero mayormente en el apoyo y la ayuda que se recibe de los demás. Yo tuve la suerte de contar en este camino con un gran número de personas que contribuyeron significativamente a la realización de este trabajo.

En primer lugar quiero agradecer a mi director Hernán Pastoriza, por dejarme explorar siempre mis ideas y nunca imponer una única visión o manera de hacer y pensar las cosas. En segundo lugar quiero agradecer a Isabel y a mi familia por acompañarme siempre incondicionalmente. Sin ellos no podría haber llegado hasta acá. También agradezco al Instituto Balseiro, en el cual tuve la posibilidad de acceder a una formación de calidad dentro del marco de la educación pública y gratuita. No sólo eso, sino que gracias a CONICET y CNEA pude sustentarme económicamente durante toda mi carrera.

Me siento muy feliz de formar parte del, recientemente creado, grupo de Dispositivos y Sensores. Quisiera mencionar especialmente a Leo y Julián, dos personas a las que quiero y aprecio mucho y con quienes compartimos algunos momentos difíciles y muchísimas alegrías. En los últimos tiempos el grupo creció y se convirtió en un lugar muy estimulante y placentero para trabajar. Agradezco a todos mis compañeros de grupo por las charlas de física, los mates y todas las experiencias vividas: Leandro, Eduardo, Ayelén, Santi, Seba, José, Fabricio, Martín  $\times 2$ , Lucas, Mica, Sigfrido, Pablo, Darío y Andrés.

Agradezco también a todo el grupo de Bajas Temperaturas, en el cuál comencé mi doctorado y en el que aprendí muchas cosas. En particular a Mariano, a quien le tengo un gran aprecio personal y profesional.

Una de las ventajas de trabajar en el Centro Atómico Bariloche es la gran diversidad de grupos y en particular de técnicas experimentales disponibles. Todo esto sería irrelevante si no fuera por la excelente predisposición de investigadores y estudiantes para colaborar con los demás. En este sentido tengo que agradecer a toda la gente que en menor o mayor medida participó de este trabajo o me dio una mano cuando lo necesitaba: Guille Rozas, Axel Bruchhausen, Matías Simonetto, Beto Baruj, Guille Zampieri, Fernando Prado, Juan Basbús, Horacio Troiani, Laura Baqué, Oscar Grizzi, Adriana Serquis.

El proceso de hacer un doctorado tiene sus altibajos emocionales y frustraciones varias. No sentirse sólo ayuda mucho a pasar los momentos difíciles, es por eso que quiero mencionar a algunos de los estudiantes con quienes compartí esta etapa: Sergio, Nadim, Anita, Victoria, Karim, Pablo, Jorge, Lourdes, Diego, Juan, Henry, Mauricio, Jazmín, Gonzalo, Diana.

Quiero agradecer a todo el personal administrativo del Instituto Balseiro y de la CNEA quienes realizan una importante tarea que a veces pasa desapercibida: Maritza, Laura, María, Melina, Marina, Nora, Sonia, Victoria, Vanesa, Mariana, Marcela, Marisa, Natalia, Paola, Patricia.

Durante mi doctorado tuve la posibilidad de conocer nuevos lugares y laboratorios donde me recibieron muy bien y me permitieron sentirme uno más. Quiero mencionar a toda la colaboración del experimento QUBIC, pero en particular a Jean-Christophe, Steve, Louise, Damien, Michel, Fabrice, Guillaume y Andrea.

Por último, no todo es estudio y trabajo en esta vida y a veces despejarse se hace imprescindible. Es por eso que valoro mucho a todos aquellos con quienes compartí partidos de fútbol, tardes de juegos de mesa y salidas en bici o a la montaña.